B.V. NEKRASOV

CHIMIE MINÉRALE

B.V. NEKRASOV

CHIMIE MINÉRALE

TABLE DES MATIÈRES

I

INTRODUCTION. THÉORIE ATOMIQUE ET MOLÉCULAIRE

§ 1. **Evolution de la chimie.** La *science de la matière et de ses transformations* est née en Egypte, pays du Monde antique aux techniques avancées. Les industries telles que le travail des métaux précieux, la verrerie, la teinturerie s'y développèrent très largement bien avant notre ère.

Considérée par les Egyptiens comme une science « sacrée », la chimie était entièrement accaparée par les prêtres qui en gardaient jalousement les secrets. Toutefois, certaines connaissances chimiques arrivaient à filtrer au-delà des frontières de l'Egypte. Elles gagnaient l'Europe par Byzance et, plus tard, par l'Espagne, après la conquête arabe (711).

Ce sont les Arabes qui transformèrent le terme original de *chimie* en *alchimie* (en lui adjoignant le préfixe *al* caractéristique de la langue arabe). La notion d'alchimie devait qualifier par la suite toute une époque dans l'histoire de la science chimique.

Pour comprendre les particularités de l'évolution de l'alchimie en Europe, il faut examiner en bref les conditions économiques qui ont présidé à l'activité des alchimistes.

A l'opposé du système d'économie centralisé qui régnait en Egypte antique, la *production* européenne au Moyen Age était fortement divisée et se cloîtrait dans des confréries artisanales. Au point de vue technique elle se fondait entièrement sur des recettes transmises de père en fils. Pour cette raison, les industries ne manifestaient aucun intérêt pour la science.

D'autre part, le *commerce* avec les pays d'Orient était pratiqué à cette époque sur une assez grande échelle. Etant donné les difficultés et les dangers des transports dus essentiellement aux divisions féodales de l'Europe, on ne pouvait importer que des marchandises coûteuses et peu encombrantes. Pour cette raison, on n'introduisait pratiquement en Europe que des objets de luxe dont le paiement pouvait se faire seulement en or, principal équivalent monétaire des échanges.

Aussi les recherches des alchimistes visaient-elles toujours leur rêve fallacieux: la « pierre philosophale » capable de transmuter les métaux en or. Un but de recherches aussi limité privait les alchi-

mistes de l'instrument crucial de la connaissance qu'est le *critère de la pratique* ou la possibilité de vérifier les concepts théoriques par les résultats de leurs vastes applications pratiques.

Ainsi, les théories des alchimistes n'évoluaient pas, demeurant au niveau de la philosophie d'Aristote (384-322 avant notre ère). Pour Aristote la nature était essentiellement fondée sur des « principes » abstraits comme le froid, la chaleur, la siccité et l'humidité. En les combinant deux par deux et en les attribuant à la « matière primaire », Aristote déduisait les quatre « éléments fondamentaux», la Terre, le Feu, l'Air et l'Eau, suivant le schéma:

SICCITÉ

Terre *Feu*

FROID CHALEUR

Eau *Air*

HUMIDITÉ

A ces principes et éléments d'Aristote les alchimistes ont adjoint plus tard la solubilité (le sel), la combustibilité (le soufre) et la métallicité (le mercure).

Le schéma théorique des alchimistes admettait la formation de tout corps par simple combinaison des principes élémentaires pris dans des proportions convenables. Il n'y a donc rien d'étonnant que leur foi dans la possibilité d'obtenir la « pierre philosophale » était universellement répandue. Dans leurs recherches de cette pierre les alchimistes ont découvert un grand nombre de corps nouveaux (principalement des sels) et ont élaboré les méthodes de leur purification, acquisitions capitales de l'ère alchimique. Les alchimistes gardaient les résultats de leurs travaux dans le secret le plus absolu; aussi une part importante de leur patrimoine scientifique fut-elle perdue pour les chercheurs de la postérité.

La réforme totale de l'alchimie date de la première moitié du XVIe siècle. Cet événement eut pour cause les modifications sociales intervenues dans plusieurs grands pays européens. L'extension des forces productrices dépassant le cadre de la féodalité renforça le rôle de la bourgeoisie, classe jeune et progressiste de son époque qui avait intérêt à utiliser tous les moyens pour accroître la production et faciliter le commerce. La nécessité d'un vaste échange d'expérience se fit sentir en Europe. De tels échanges sont devenus possibles grâce aux progrès de l'imprimerie. D'autre part, des besoins nouveaux apparurent en médecine et dans les industries en plein essor.

Les grands réformateurs de l'alchimie furent Paracelse (1493-1541) et Agricola (1494-1555). « Le but de la chimie n'est pas la production de l'or et de l'argent mais la préparation des médicaments », écrivait Paracelse. Il estimait que tous les êtres

vivants possédaient trois principes pris en proportions variables: le sel (le corps), le mercure (l'âme) et le soufre (l'esprit). Les maladies seraient dues à la carence de l'organisme en un de ces éléments. Pour guérir les maladies, il fallait donc introduire dans l'organisme l'élément déficient. Les succès dont furent couronnées plusieurs méthodes de traitement proposées par Paracelse, méthodes qui prévoyaient l'utilisation de corps minéraux simples (au lieu d'extraits organiques employés jusqu'alors), rallièrent de nombreux médecins à son école et incitèrent ces derniers à l'étude de la chimie. Cette science prit un essor rapide après avoir trouvé de grands débouchés pratiques.

🜂 Feu 🜁 Air 🜔 Sel
🜄 Eau 🜃 Terre 🜍 Soufre
☉ Or ☽ Argent ☿ Mercure
♂ Fer ♃ Etain ♄ Plomb
♀ Cuivre Alcali Vinaigre

Fig. 1. Symboles alchimiques

L'œuvre d'Agricola s'étendit aux mines et à la métallurgie. Dans son vaste traité *Des métaux* il réunit et commenta les connaissances techniques qui avaient été accumulées jusque-là et les compléta de résultats de ses propres observations et recherches. L'ouvrage d'Agricola servit de principal traité de mines et de métallurgie pendant plus de deux siècles. Plusieurs essais de minerais qu'il a décrits s'emploient à présent. Les travaux d'Agricola et de ses disciples ont permis de mettre en œuvre des procédés technologiques avancés dans l'industrie européenne. C'est du XVIe siècle que date l'expansion rapide de l'industrie en Europe occidentale et centrale. A cette même époque se rapportent les débuts des industries russes qui se développaient de façon autochtone. Les documents historiques mentionnent une importante production de métaux, sel, potasse, salpêtre, poudre, etc., dans la Moscovie du XVIe siècle.

Au début du XVIIe siècle la pratique devança à un tel point la théorie restée figée au niveau des connaissances alchimiques que cette contradiction devint intolérable. Le système aristotélicien qui de longue date déjà retardait les progrès de la science devait être finalement écarté.

Boyle (qui, ainsi que Mariotte, a formulé la loi bien connue des gaz parfaits: $pv =$ const) critiqua le système d'Aristote dès 1661. Dans son traité *The Sceptical Chymist* il soumit les concepts des alchimistes à des jugements sévères. Toutefois, en réfutant les théories alchimiques, Boyle lui-même ne proposa aucune doctrine nouvelle dont la nécessité pourtant se faisait de plus en plus sentir.

Une nouvelle théorie chimique fut établie vers 1700 par G. Stahl en partant de l'expérience acquise en métallurgie sur les phénomènes de combustion, d'oxydation et de réduction. Aux termes de cette théorie tous les corps combustibles et oxydables devaient contenir

un principe particulier, le « phlogistique » *, qu'ils éliminaient par combustion ou oxydation. C'est dans l'élimination du phlogistique que consistait l'essence de ces deux phénomènes. En ajoutant à un corps oxydé (à un minerai par exemple) du phlogistique prélevé sur une matière qui en était riche (le charbon), on pouvait obtenir un corps non oxydé (un métal). En considérant sur ce plan les réactions d'oxydation et de combustion variées, la théorie du phlogistique a réuni et a tenté d'expliquer la plupart des résultats expérimentaux accumulés jusqu'alors. Elle a posé en outre plusieurs problèmes nouveaux qui demandaient à être étudiés à la lumière des connaissances scientifiques. C'est à l'époque de la théorie du phlogistique qu'on a découvert la plupart des gaz. Divers métaux, oxydes et sels ont été soumis à une étude détaillée. Toutefois, le principal mérite de cette théorie tient à ce qu'elle a permis de se libérer définitivement du système d'Aristote.

La contradiction fondamentale de la théorie du phlogistique consistait en ce que le poids d'un métal oxydé était toujours supérieur à celui d'un métal non oxydé. Or, c'est juste au contraire qu'il fallait s'attendre étant donné que par oxydation le métal devait perdre du phlogistique. On cherchait à expliquer cet accroissement du poids en supposant que le phlogistique eût un « poids négatif ». Or, pareille explication était par trop invraisemblable. Malgré de nombreuses tentatives personne n'était parvenue à isoler et à étudier le phlogistique. Un nombre toujours croissant de découvertes ne s'accordaient pas avec la théorie du phlogistique ou bien ne s'en accomodaient que grâce à des hypothèses complémentaires, souvent en contradiction avec les bases de cette théorie. Aussi, après avoir joué pendant près d'un siècle un rôle prépondérant en chimie, la théorie du phlogistique cessa-t-elle d'être un stimulant de la science pour devenir un obstacle au progrès.

§ 2. **Débuts de la chimie moderne.** La chimie en tant que science exacte est née à une époque où régnait la théorie du phlogistique. On peut considérer comme date approchée de son avènement le milieu du XVIII[e] siècle quand Lomonossov a formulé la *loi de la conservation de la matière.* Cette loi fondamentale de la chimie énonce que la *masse de tous les corps entrant en réaction est égale à celle de tous les produits de la réaction.* La loi de Lomonossov fonde les bases scientifiques de l'analyse quantitative et permet d'étudier avec exactitude la composition des corps, ainsi que le caractère de l'évolution des phénomènes chimiques.

Tout en formulant la loi de la conservation de la matière, Lomonossov a exprimé l'idée capitale qui suit : « Sans aucun doute les parti-

* Du grec *phlogistos*, combustible.

cules de l'air qui s'écoule de manière continue au-dessus d'un corps soumis au grillage se combinent à ce corps et augmentent son poids. » La justesse de cette idée (et aussi celle de la loi de la conservation de la matière) a été démontrée par Lomonossov dès 1756: des expériences où les métaux étaient portés au rouge dans des matras de verre bien soudés ont prouvé que si l'on ne donne pas accès à l'air ambiant, le poids du métal brûlé reste égal à lui-même. Ainsi, il réfutait non seulement les concepts de la théorie du phlogistique, mais donnait une nouvelle interprétation des phénomènes d'oxydation.

L'introduction méthodique des *procédés d'étude quantitatifs* en chimie, pratiquée par Lomonossov, a également caractérisé les travaux de Lavoisier, savant à qui revient le mérite d'avoir définitivement réfuté la théorie du phlogistique et de l'avoir remplacée par une théorie nouvelle. Par ses expériences, effectuées entre 1772 et 1777, il démontra que la combustion n'est pas une *réaction de décomposition* accompagnée du dégagement de phlogistique, mais une *réaction de combinaison* entre le corps qui brûle et l'oxygène de l'air. De cette façon, corps insaisissable et mystérieux, le phlogistique devenait absolument inutile. Toutes les notions fondamentales devenaient radicalement modifiées: ce qui était considéré auparavant comme un élément (c'est-à-dire un oxyde) se trouvait être en réalité un corps composé. Inversement, un corps composé (c'est-à-dire un métal) devenait un corps simple. Lavoisier jeta ainsi les bases de la nomenclature chimique rationnelle. Ces idées nouvelles, qui n'étaient pas cependant partagées par ses contemporains, furent universellement adoptées vers 1800.

Seules la loi de Lomonossov et la nouvelle nomenclature chimique ont permis de poser le problème devenu au début du XIXe siècle un objet de controverses entre Berthollet et Proust. Ce problème se ramenait essentiellement à savoir si les corps se combinaient entre eux dans des proportions quantitatives déterminées, en relation avec leur *nature*, ou si ces proportions étaient indéfinies, variables et dépendaient exclusivement des *quantités* des corps entrant en réaction. Dans le premier cas, il fallait s'attendre à ce que la combinaison de deux éléments quelconques ne donne qu'un petit nombre de corps, de composition nettement différente, alors que dans le deuxième, il devait se former une série de ces corps de composition progressivement variable. Or, dans le premier cas, la composition d'un corps donné était supposée bien déterminée et indépendante de son mode de préparation, et dans le deuxième, le caractère défini de la composition pondérale était exclu. D'une façon plus générale, il s'agissait de savoir si les variations de la composition des corps intervenaient d'une façon discontinue ou non.

La théorie des variations continues de la composition des corps

chimiques était soutenue par Berthollet. Proust était partisan des variations discontinues. Après une polémique de plusieurs années (1801-1807), ce sont les idées de Proust qui l'emportèrent et furent adoptées par les chimistes. De ce fait fut établie la deuxième loi fondamentale de la chimie, celle des *proportions définies* (ou *de la constance de composition*). Cette loi énonce que *chaque corps est caractérisé par une composition massique bien définie et constante.* Il en découle que la composition d'un corps n'est pas fonction du mode de sa préparation.

Ce n'est qu'en partant de cette loi qu'on a établi les proportions massiques dans lesquelles différents éléments chimiques entrent en combinaison. L'étude de ces proportions a été effectuée par Dalton dès 1803. Ce savant a introduit dans la science la notion de masses des éléments entrant en combinaison, qui ont reçu plus tard le nom d'« équivalents » ou de nombres proportionnels. On appelle *équivalent la masse d'un élément qui se combine à la masse unité* (plus exactement, égale à 1,008) *d'hydrogène ou qui se substitue à elle dans les corps composés.*

L'importance de cette notion pour la chimie tient au fait que les *éléments se combinent toujours dans des proportions massiques définies conformes à leurs équivalents* (*loi des parts*). Il s'ensuit que la composition de chaque corps peut être exprimée par des nombres entiers d'équivalents des éléments dont il est constitué.

La détermination des valeurs numériques des équivalents ne présente pas de difficultés si l'on connaît la composition p. cent d'une combinaison du corps considéré avec un autre dont l'équivalent a été établi au préalable.

Problème 1. Calculons la masse équivalente de l'oxygène en partant de la composition de l'eau: 11,2 % d'hydrogène, 88,8 % d'oxygène. Si à 11,2 parties massiques d'hydrogène correspondent 88,8 parties massiques d'oxygène, à 1,008 partie massique d'hydrogène correspondront E parties massiques d'oxygène. Il est évident que $E = \frac{1{,}008 \cdot 88{,}8}{11{,}2} = 8{,}0$ sera justement la masse équivalente de l'oxygène.

Problème 2. Le cuivre forme avec l'oxygène une combinaison qui contient, d'après l'analyse, 79,9 % de cuivre et 20,1 % d'oxygène. Pour calculer l'équivalent du cuivre, formons la proportion : 79,9 parties massiques de cuivre se rapportent à 20,1 parties massiques d'oxygène comme E parties massiques de cuivre se rapportent à 8 parties massiques d'oxygène.

D'où

$$E \text{ de cuivre} = \frac{8 \cdot 79{,}9}{20{,}1} = 31{,}8$$

Outre la combinaison de cuivre et d'oxygène considérée dans le problème 2 et dite *oxyde de cuivre* (ou oxyde cuivrique), il en existe une autre, le *protoxyde de cuivre* (ou oxyde cuivreux), caractérisée par une autre composition, à savoir 88,8 % de cuivre et 11,2 % d'oxygène. Si, en partant de ces données, on calcule l'équivalent du cuivre dans cet oxyde, on trouvera 63,6, c'est-à-dire le *double* de celui correspondant à l'oxyde de cuivre.

Toutes ces considérations ont amené Dalton à établir la *loi des proportions multiples* qui s'énonce ainsi : *lorsque deux éléments forment plusieurs combinaisons, les masses d'un élément qui s'unissent aux mêmes masses de l'autre sont entre elles dans le rapport de deux nombres entiers (généralement petits).*

Cette loi est bien illustrée par les composés oxygénés de l'azote :

Composés oxygénés	Teneur p. cent		Masse d'oxygène pour une même masse d'azote	Teneur massique relative en oxygène
	azote	oxygène		
Protoxyde d'azote . . .	63,7	36,3	0,57	1
Oxyde d'azote	46,7	53,3	1,14	2
Anhydride nitreux . . .	36,8	63,2	1,71	3
Dioxyde d'azote	30,4	69,6	2,28	4
Anhydride nitrique . .	25,9	74,1	2,85	5

Le fait que les éléments entrent en combinaisons dans des proportions définies amenait à conclure de la constitution *discontinue* de la matière. C'est cette conclusion que fit Dalton. En s'appuyant sur de vastes données expérimentales, ce savant a introduit en chimie

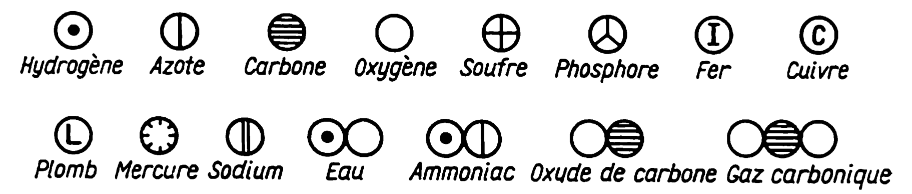


Fig. 2. Symbolisation chimique de Dalton

la notion *d'atomes, particules infimes à partir desquelles sont constituées toutes les substances.* « Sans atomistique la théorie des proportions multiples serait demeurée de la mystique pure », disait-il.

C'est l'atomistique qui a jeté les bases de toutes les théories chimiques et a inauguré une ère nouvelle dans le développement de la chimie moderne.

§ 3. Atomes et molécules. Au point de vue de l'atomistique un *élément chimique* est considéré comme une *espèce particulière d'atomes caractérisée par des propriétés déterminées.* Tous les atomes d'un même élément possèdent des propriétés identiques qui diffèrent de celles des atomes appartenant à d'autres éléments. L'ensemble d'atomes d'une *seule espèce* constitue un *corps simple*, qui est, par conséquent, la forme d'existence d'un élément à l'état libre. La combinaison d'atomes de *différentes espèces* donne un *corps composé*, c'est-à-dire une combinaison chimique. Par des opérations appropriées toute combinaison chimique peut être décomposée en ses constituants.

L'atomistique universellement adoptée exigeait une explication nouvelle des proportions entre les masses des éléments entrant en réactions. Pour cela, il était indispensable de déterminer les masses des atomes de différents éléments, masses sinon absolues du moins *relatives*, c'est-à-dire les *masses atomiques.* A cet effet, on pouvait prendre comme unité de référence la masse de l'atome d'un élément quelconque et exprimer les masses des atomes d'autres éléments par le nombre de ces unités conventionnelles. Le plus léger de tous les éléments connus est l'hydrogène; il est donc naturel que comme unité des masses atomiques on ait pris initialement la masse de l'atome d'hydrogène.

Cependant, on a rencontré des obstacles en déterminant des masses atomiques d'autres éléments. Le fait bien connu que l'hydrogène se combine à l'oxygène dans la proportion (massique) de 1 : 8, s'est avéré insuffisant pour calculer la masse atomique de l'oxygène. Il fallait encore savoir *combien* d'atomes d'hydrogène et d'oxygène forment une particule d'eau. Si on admet qu'en formant l'eau un atome d'hydrogène se combine à un atome d'oxygène, la masse atomique de l'oxygène sera égale à 8; si à un atome d'hydrogène viennent s'unir deux atomes d'oxygène, elle sera égale à 4; si à deux atomes d'hydrogène correspond un atome d'oxygène, elle sera de 16, etc.

N'étant pas en mesure de résoudre ce problème, Dalton admit l'hypothèse la plus simple, à savoir que l'eau se compose d'un atome d'hydrogène et d'un atome d'oxygène. Il en découlait que la masse atomique de l'oxygène était égale à 8. A la même époque (1813). Berzelius introduisit la notation symbolique des éléments par les lettres initiales de leurs noms latins. Conformément à l'hypothèse daltonienne, l'eau fut représentée par la formule HO.

Pour établir la masse atomique d'un élément ayant plusieurs équivalents (comme le cuivre), il importait de savoir lequel de ces équivalents devait être adopté comme masse atomique. La réponse ne pouvait être qu'arbitraire. Des difficultés majeures ont surgi en établissant les formules des corps composés. Tout cela prouvait

que l'étude des problèmes chimiques basée uniquement sur les proportions entre les masses des éléments, bien qu'ayant permis de fonder l'atomistique, n'offrait pas de perspectives nouvelles pour son développement.

Les progrès de l'atomistique ne sont devenus possibles que grâce aux travaux de Gay-Lussac qui a découvert la loi bien connue de la dilatation des gaz sous l'effet de la température: *le volume d'un gaz varie de* $^1/_{273}$ *de sa valeur à* 0° *lorsque la température varie d'un degré.* Depuis 1805, Gay-Lussac s'est attaché à étudier le pourcentage en volume des gaz entrant en réactions. Il a résumé en 1808 les résultats de ses recherches sous forme d'une *loi des combinaisons gazeuses* qui s'énonce ainsi: *quand deux gaz se combinent, à pression et température constantes, leurs volumes sont entre eux dans un rapport simple. Si le composé formé est gazeux, son volume est aussi dans un rapport simple avec l'un et l'autre composants.*

Cette loi a attiré l'attention générale. On espérait déterminer par son moyen les valeurs des masses atomiques. Berzelius, très écouté du monde savant, et la majorité d'autres chimistes à sa suite adoptèrent l'hypothèse la plus simple, à savoir que des volumes égaux des gaz élémentaires (c'est-à-dire des corps simples) contenaient des nombres égaux d'*atomes*. Il s'ensuivait que les masses atomiques des éléments se rapportaient entre elles comme les masses de volumes égaux de ces éléments à l'état gazeux.

Toutefois, dans de nombreux cas cette notion nouvelle était en désaccord avec les données expérimentales. C'est ainsi que l'interaction de l'azote et de l'oxygène qui intervient avec la formation de l'oxyde d'azote devait être symboliquement représentée comme suit: $N + O = NO$. Autrement dit, un volume d'azote et un volume d'oxygène (*deux* volumes au total) devraient fournir *un* volume d'oxyde d'azote. Or, le volume des gaz au cours de cette réaction restait invariable, et deux volumes de gaz formaient *deux* volumes de produit final. Pareilles divergences entre l'expérience et la théorie se manifestaient dans plusieurs autres réactions.

Pour surmonter ces difficultés, Avogadro (chimiste italien) émit en 1811 l'hypothèse suivante: *dans des conditions identiques le même volume de n'importe quel gaz renferme le même nombre de molécules.* L'*hypothèse d'Avogadro* introduit la notion de *molécules* en tant que *particules infimes de la matière capables d'exister à l'état libre.*

Avogadro admettait que les molécules des gaz élémentaires étaient *diatomiques*, c'est-à-dire se composaient de deux atomes. Il conviendrait donc d'écrire la réaction entre l'azote et l'oxygène comme suit: $N_2 + O_2 = 2NO$, deux volumes initiaux donnent deux volumes de produit final. D'une façon analogue, on arrivait à bien expliquer les résultats d'autres expériences de Gay-Lussac.

Néanmoins, l'hypothèse d'Avogadro demeura longtemps méconnue. La cause essentielle de son insuccès était due au développement de la théorie de Berzelius sur la nature des interactions chimiques qui jouaient un rôle prépondérant à cette époque. Ayant devancé les résultats de recherches futures, ce savant estimait qu'à la base de nombreux phénomènes chimiques il fallait voir des phénomènes électriques. Il considérait les réactions de combinaison de deux éléments comme les attractions de deux atomes de charges opposées. Pour Berzelius, les atomes des métaux avaient une charge positive en excès, les atomes des éléments non métalliques une charge négative en excédent. Cette théorie devait exclure l'existence de molécules composées de deux atomes identiques. On voit donc qu'il était impossible d'adopter l'hypothèse d'Avogadro avant que n'eût été réfutée la théorie électrochimique de Berzelius, exacte dans ses grandes lignes pour la plupart des composés minéraux.

La réfutation de cette théorie fut préparée par ses propres partisans qui insistaient sur son applicabilité à tous les domaines de la chimie et à tous les cas, ce qui conduisait souvent à des désaccords avec l'expérience. La théorie de Berzelius fut mise en échec par les données nouvelles de la chimie organique en plein développement et fut définitivement abandonnée vers 1840. Cependant, à cette époque, l'hypothèse d'Avogadro était déjà passée dans l'oubli. C'est grâce aux travaux de Cannizzaro qu'elle ne fut universellement adoptée que vers 1860. A l'heure actuelle, cette hypothèse confirmée par de très nombreuses expériences doit être considérée comme une *loi*.

§ 4. **Masses moléculaires.** Si des volumes égaux des gaz, pris dans des conditions identiques, contiennent des nombres de molécules égaux, il est évident que la masse d'une molécule du premier gaz sera dans le même rapport à celle d'une molécule du second gaz qu'un certain volume du premier gaz au même volume du second. Le rapport de la masse d'un volume donné d'un gaz à celle d'un volume identique du second s'appelle *densité* du premier gaz par rapport au second. Le gaz le plus léger étant l'hydrogène, sa masse est la plus commode à prendre comme référence pour l'établissement des masses relatives des molécules de divers corps, c'est-à-dire pour l'établissement de leurs *masses moléculaires*. La densité relative à l'hydrogène est représentée par D_H. Il découle de ce qui précède que le rapport de la masse moléculaire du gaz étudié (M_x) à la masse moléculaire de l'hydrogène (M_H) est égal à la densité du gaz par rapport à l'hydrogène:

$$\frac{M_x}{M_H} = D_H \quad \text{ou} \quad M_x = M_H \cdot D_H$$

Il reste à établir de combien d'atomes se compose la molécule d'hydrogène. C'est de ce nombre que dépend le choix de l'unité des masses moléculaires et atomiques. Il est rationnel, en effet, de prendre pour cette unité la masse de la plus petite particule de l'hydrogène qui est son atome.

Ce problème a été résolu grâce à des expériences de Gay-Lussac. Si on considère, par exemple, la réaction de l'hydrogène avec le chlore, un volume d'hydrogène et un volume de chlore forment deux volumes de chlorure d'hydrogène. Suivant le nombre d'atomes contenus dans les molécules d'hydrogène et de chlore, la réaction entre ces corps doit être représentée par l'une des équations suivantes:

1) $H + Cl = HCl$

2) $H_2 + Cl_2 = 2HCl$

3) $H_3 + Cl_3 = 3HCl$, etc.

Il est évident que c'est la deuxième équation qui peut satisfaire aux résultats de l'expérience. De même, seule l'hypothèse de la molécule diatomique d'hydrogène peut expliquer les proportions en volume que l'on observe dans ses réactions avec l'oxygène, l'azote, etc.

Si on prend la masse de l'atome d'hydrogène pour unité, la masse de sa molécule (M_H) devra être égale à 2, et la formule pour le calcul des masses moléculaires deviendra:

$$M_x = 2D_H$$

En d'autres mots, la *masse moléculaire d'un corps à l'état gazeux est égale au double de sa densité par rapport à l'hydrogène.* Il s'ensuit que pour déterminer la masse moléculaire, il suffit de connaître la masse d'un certain volume du corps étudié à l'état gazeux et la masse du même volume d'hydrogène dans des conditions identiques.

Problème. On a trouvé que la masse d'un certain volume de chlore gazeux est égale à 1,5805 g. La masse d'un volume identique d'hydrogène dans les mêmes conditions est de 0,0449 g. Trouver la masse moléculaire du chlore.

La densité du chlore par rapport à l'hydrogène sera de 1,5805 : 0,0449 = 35,2. La masse moléculaire est égale au double de la densité, soit 2 · 35,2 ou 70,4.

Au début du XXe siècle on a adopté comme unité des masses moléculaires et atomiques le seizième de la masse atomique de l'oxygène, grandeur plus commode. Les masses moléculaires de nombreux éléments sont devenues alors voisines de nombres entiers. Or, dans ce cas, la masse atomique de l'hydrogène est égale à 1,008 et sa masse moléculaire à 2,016. Ainsi, pour déterminer les masses moléculaires d'une façon plus exacte, il faudrait effectuer les calculs d'après la formule $M_x = 2{,}016\,D_H$ (qui donne pour la masse molé-

culaire du chlore la valeur de 70,9). Mais pour résoudre la plupart des problèmes pratiques, cette approximation n'est pas nécessaire.

Depuis 1962, on a adopté pour unité des masses moléculaires et atomiques le douzième de la masse atomique de l'espèce la plus répandue des atomes de carbone (isotope ^{12}C). Cette unité sert de base unique aux calculs physiques et chimiques (ce qui n'existait pas jusqu'alors). Les masses atomiques pratiques de la majorité des éléments n'ont pas changé depuis cette réforme.

La loi d'Avogadro permet de déterminer non seulement les masses moléculaires des gaz, mais encore celles des corps liquides ou solides dans les conditions normales, qui peuvent passer à l'état vapeur sans se décomposer. On se sert généralement pour ces déterminations d'un appareil représenté fig. 3. On introduit dans la chemise extérieure (*A*) un liquide quelconque à point d'ébullition dépassant celui du corps étudié. En portant ce liquide à l'ébullition, on crée une haute température dans l'ensemble de la chemise (*A*). On introduit une prise, pesée avec précision, du corps étudié dans le récipient de verre mince (*B*). Quand on retire le bâtonnet de verre (*E*) à l'extérieur, l'ampoule tombe dans le récipient chauffé et s'y brise. La vapeur du corps étudié qui se forme déplace, dans l'éprouvette graduée (*D*) remplie au préalable d'eau, un volume d'air égal à celui de la vapeur du corps. Si on connaît ce volume (réduit aux conditions normales) ainsi que la prise du corps étudié, il est facile de calculer la densité de la vapeur et la masse moléculaire (à l'état vapeur). En exécutant le récipient (*B*) non plus en verre, mais en métal réfractaire quelconque et en remplaçant la chemise extérieure (*A*) par un four électrique, on peut utiliser ce schéma jusqu'à 1500°.

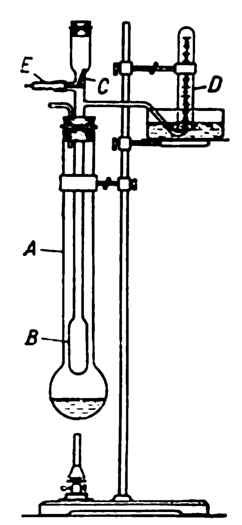


Fig. 3. Appareil pour détermination des masses moléculaires

Une conséquence importante qui découle de la loi d'Avogadro permet d'établir une relation entre les masses des corps et les volumes qu'ils occupent à l'état gazeux. *La quantité d'un corps exprimée en grammes et numériquement égale à sa masse moléculaire* s'appelle *molécule-gramme* (ou *mole* en abrégé). On définit de la même façon l'*équivalent-gramme* (ou la *valence-gramme*) et l'*atome-gramme*. Il est évident que la molécule-gramme d'un corps est autant de fois plus grande que celle d'un autre corps que la masse d'une molécule du premier est plus élevée que celle du second. Il s'ensuit que les *molécules-grammes de tous les corps* (ainsi que les quantités qui leur sont proportionnelles) *renferment une même quantité de molécules*. On voit que si les corps sont gazeux et sont pris dans les mêmes conditions de température et de pression, leurs molécules-grammes doivent occuper des volumes égaux.

Calculons le volume occupé par la molécule-gramme d'un gaz dans les conditions dites « normales » (température égale à 0 °C et pression de 760 mm Hg). On sait par expérience que la masse d'un litre d'hydrogène dans ces conditions égale 0,0899 g, celle d'un litre d'oxygène 1,4289 g et celle d'un litre d'azote 1,2506 g. Les masses moléculaires correspondantes sont de 2,016; 32,00 et 28,0. En divisant la masse moléculaire par la masse d'un litre, on obtient pratiquement dans tous les cas le même nombre, 22,4. Ainsi, la *molécule-gramme d'un gaz occupe dans les conditions normales un volume égal à 22,4 litres.*

Ce nombre est à retenir, car il permet de calculer facilement la masse d'un litre (et, par conséquent, celle d'un volume quelconque) de n'importe quel gaz dans les conditions normales. Cela dispense donc de surcharger la mémoire par des données numériques relatives aux différents gaz.

Problème. Calculons la masse de 200 ml de chlore dans les conditions normales. La masse moléculaire du chlore est égale à 70,9. La masse d'un litre est de 70,9 : 22,4 = 3,165 g. La masse de 200 ml est égale à 3,165 : 5 = 0,633 g.

Ce calcul peut être étendu aux cas où la température et la pression diffèrent des valeurs normales. Pour l'effectuer, l'*équation de Clapeyron-Mendéléev* est la plus indiquée:

$$PV = \frac{m}{M} RT,$$

où P est la pression du gaz;
V le volume du gaz;
m la masse du gaz;
M la masse moléculaire du gaz;
R la constante des gaz parfaits;
T la température absolue (égale à 273 + t degrés centigrades).

Dans les calculs chimiques on exprime généralement P en millimètres de Hg, V en millilitres, m et M en grammes. Etant donné qu'une molécule-gramme de tous les gaz ($m = M$) occupe 22 400 ml à la température de 0° (273° de l'échelle absolue) et à la pression de 760 mm, la constante R a pour valeur numérique: $\frac{760 \cdot 22\,400}{273} = 62\,360$. Pour les calculs numériques l'équation prend la forme suivante:

$$PV = 62\,360 \cdot \frac{m}{M} \cdot T$$

qui permet d'évaluer l'une quelconque des grandeurs, si on connaît les autres.

Problème. Calculer la masse de l'hydrogène qui occupe un volume de 400 ml à la pression de 700 mm et à la température de 20°. En

portant les valeurs connues dans l'équation, on obtient $700 \cdot 400 =$ $= 62\,360 \cdot \frac{m}{2{,}016} \cdot 293$. En effectuant le calcul, on trouve que $m = 0{,}0309$ g.

De tels calculs ne donnent pas de résultats *absolument* exacts étant donné que les lois des gaz parfaits n'expriment que d'une manière approchée les propriétés des gaz réels. Cependant, dans les conditions peu différentes des conditions normales leur précision est suffisante pour des buts pratiques.

§ 5. Masses atomiques. Les mesures des masses moléculaires ont permis de déterminer avec précision les *masses atomiques*. Parfois l'établissement de ces dernières ne présentait aucune difficulté. En sachant, par exemple, que la masse moléculaire du chlore est égale à 70,9 et que sa molécule est constituée de deux atomes, on trouve immédiatement que la masse atomique du chlore est égale à 35,45.

Dans le cas le plus général, on résolvait le problème en partant des masses équivalentes de l'élément et des masses moléculaires de ses composés volatils (Cannizzaro, 1850). C'est ainsi que l'on connaissait deux équivalents différents (3 et 6) pour le carbone. Il est évident que la masse atomique du carbone doit soit coïncider avec la valeur minimale de son équivalent, soit être un multiple entier de ce dernier, c'est-à-dire être égale à 3, 6, 9, 12, 18, etc.

Pour choisir la valeur juste, on se servait de la loi d'Avogadro. La molécule de tout composé du carbone ne pouvant contenir moins d'un atome de ce dernier, la part minimale du carbone dans la masse moléculaire devait correspondre à sa masse atomique. Il fallait donc déterminer les masses moléculaires des différents composés volatils du carbone, déterminer la part du carbone et choisir le nombre minimal parmi tous les nombres obtenus. Les déterminations de ce genre conduisaient au nombre 12. Pour cette raison, la masse atomique du carbone devait être prise égale à douze.

A titre d'exemple citons les données des calculs pour le méthane, l'éther, l'alcool et le gaz carbonique :

Propriétés	Méthane	Ether diéthylique	Alcool	Gaz carbonique
Masse moléculaire . . .	16	74	46	44
Teneur p. cent en carbone	75,0	64,9	52,2	27,3
Proportion du carbone dans la masse moléculaire	12	48	24	12

Pour déterminer les masses atomiques des éléments qui ne forment pas de composés volatils, on pouvait utiliser la *règle de Dulong et Petit* (1819) qui s'énonce ainsi : la *capacité calorifique* d'un atome-gramme d'un élément à l'état solide, c'est-à-dire le produit de la masse atomique de cet élément par sa chaleur spécifique, dans les conditions normales, a une valeur quasi constante et égale en moyenne à 6,2 (par *chaleur spécifique* on entend la quantité de chaleur nécessaire pour chauffer d'un degré un gramme de ce corps). On a commencé à appliquer cette règle pour la détermination des masses atomiques vers 1850.

C'est ainsi que pour le cuivre on dispose de deux équivalents 31,8 et 63,6. La masse atomique du cuivre doit être égale soit au plus petit de ces équivalents, soit à un de ses multiples entiers 31,8, 63,6 ou 95,4 par exemple. On sait par expérience que la chaleur spécifique du cuivre à la température ambiante est de 0,093 cal/g *. En divisant la valeur moyenne de la capacité calorifique atomique par la chaleur spécifique, on obtient 6,2 : 0,093 = 67, c'est-à-dire un nombre voisin de la deuxième des valeurs possibles de la masse atomique du cuivre. C'est donc cette deuxième valeur qui est correcte.

L'établissement des masses atomiques universellement adoptées a joué un rôle capital pour les progrès de la chimie. Cela a permis de systématiser et de résumer toutes les données sur les propriétés des éléments, travail effectué vers 1870 par Mendéléev.

Mendéléev partait du concept que la propriété essentielle de l'atome était sa masse dont la valeur devait servir de base à la systématique chimique des éléments. Après avoir disposé les éléments par ordre de leurs masses atomiques croissantes, il s'est aperçu que leurs propriétés chimiques variaient *périodiquement* : chaque élément après un certain nombre d'autres éléments retrouvait son analogue. Ayant soumis ces analogies chimiques à une analyse profonde, Mendéléev découvrit la loi périodique et établit la classification périodique, qui dans sa forme actuelle est représentée à la page de garde. Ce tableau contient les numéros d'ordre des éléments (les numéros ou les nombres atomiques), les symboles chimiques de ceux-ci, leurs noms et leurs masses atomiques (légèrement arrondies). Pour les éléments radioactifs (à l'exception de U et de Th) le tableau indique (entre crochets) les masses relatives des isotopes les plus stables ou le mieux étudiés.

---

* On appelle *calorie* (cal) la quantité de chaleur nécessaire pour élever d'un degré (de 19°,5 à 20°,5) la température d'un gramme d'eau. On appelle *kilocalorie* (kcal) la quantité de chaleur nécessaire pour élever d'un degré la température d'un kilogramme d'eau. A présent, le Système international adopte comme unité d'énergie le *joule* qui vaut 0,239 calorie.

Par conséquent une calorie égale 4,184 J et une kilocalorie 4,184 kJ.

La classification périodique des éléments fournit aux chimistes un procédé nouveau d'établissement des masses atomiques. Le premier qui l'appliqua fut Mendéléev lui-même : il rectifia par ce procédé les masses atomiques de plusieurs éléments.

Considérons à titre d'exemple l'élément *indium*. On ne connaissait pour lui que son équivalent approximativement égal à 38,3. Sa masse atomique pouvait donc prendre les valeurs suivantes : 38,3 ; 76,6 ; 114,9 ; 153,2, etc. Les combinaisons d'indium volatiles étaient inconnues. Si on adopte que la masse atomique de l'indium est 38,3, il devra occuper dans la classification périodique une case après le chlore, c'est-à-dire la case du potassium (nº 19 ; les éléments du groupe zéro n'étaient pas connus à l'époque). Cependant, l'indium ne ressemble aucunement par ses propriétés aux autres éléments de la même colonne verticale. Si on lui assigne une masse atomique égale à 76,6 (comme cela était admis à l'époque), l'indium tiendra place du sélénium (nº 34). Or, comme dans le premier cas, l'indium ne ressemble nullement aux autres éléments de cette colonne. Si on admet que l'indium a une masse atomique de 114,9, il viendra dans la case nº 49 et se trouvera dans la même colonne que l'aluminium (le gallium, nº 31, n'étant pas encore connu), corps dont les propriétés sont très voisines. Il s'ensuit que la masse atomique de l'indium doit être égale à 114,9. Plus tard, cette masse atomique, ainsi que toutes les autres indiquées par Mendéléev ont été confirmées par l'expérience. Grâce à la classification périodique l'établissement de la masse atomique d'un élément allait se ramener à la détermination de son équivalent avec la précision la plus grande possible.

Si on confronte les masses atomiques avec les équivalents des éléments, on trouvera que la masse atomique est soit égale à l'équivalent, soit est un multiple entier (double, triple, etc.) des masses équivalentes. Le nombre indiquant *combien* de masses équivalentes (ou « nombres proportionnels ») sont contenues dans la masse atomique, c'est-à-dire le quotient de la division de la masse atomique par la masse équivalente s'appelle la *valence* de l'élément considéré. C'est ainsi que la masse atomique de l'hydrogène est égale à son équivalent. Il s'ensuit que l'hydrogène est un élément *monovalent*. La masse atomique de l'oxygène égale 16, tandis que son équivalent est 8. On voit que l'oxygène est *divalent*. Un élément pour lequel on connaît deux ou plus masses équivalentes ou nombres proportionnels (comme le cuivre) sera évidemment caractérisé par une valence *variable*.

L'interprétation physique de la notion de valence découle de ce qui suit. Si la masse atomique d'un élément quelconque, de l'oxygène par exemple, se compose de deux masses équivalentes, cela signifie qu'un atome-gramme de cet élément correspond dans les combinaisons à deux atomes-grammes d'un élément monovalent.

En d'autres mots, un atome d'oxygène peut se combiner à deux atomes d'un élément monovalent quelconque, de l'hydrogène par exemple. Il s'ensuit que *la valence est un nombre qui indique à combien d'atomes monovalents un atome de l'élément considéré peut se combiner (ou à combien de ces atomes il peut se substituer).*

On représente graphiquement la valence par un nombre adéquat de traits accompagnant le symbole de l'élément. C'est dans ce sens que l'on peut parler d'unités de valences ou de valences.

La notion de valence des éléments est apparue au milieu du XIX[e] siècle. Son rôle exceptionnel en chimie tient au fait qu'elle a servi de fondement à la théorie de la structure des corps chimiques, théorie qui sert à guider les chimistes jusqu'à présent.

§ 6. Formules et équations chimiques. Il est difficile de se représenter le chaos qui régnait dans les symboles chimiques avant l'adoption de l'hypothèse d'Avogadro. Les masses atomiques universellement connues n'existant pas, chaque chimiste se guidait sur les considérations qui lui semblaient les plus judicieuses. Ces considérations variaient souvent sous l'influence d'expériences particulières, ce qui entraînait des modifications des *formules chimiques*, formes exprimant la composition des corps. Même l'eau n'avait pas de formule unique. En ce qui concerne les formules des corps plus complexes, les divergences étaient parfois telles que les chimistes arrivaient difficilement à se comprendre.

Tous ces inconvénients ont été éliminés par l'adoption des masses atomiques unifiées. Les chimistes trouvèrent enfin un langage commun. En effet, l'établissement de la formule la plus simple d'un corps ne créait plus aucune difficulté : il suffisait de connaître seulement sa composition (déterminée par analyse chimique) ainsi que les masses atomiques des éléments qu'il contenait.

Problème 1. Un composé de carbone et de chlore contient 7,8 % de C et 92,2 % de Cl. Les masses atomiques respectives de ces éléments sont 12,0 et 35,5. Le raisonnement est le suivant : le nombre relatif d'atomes d'un élément contenu dans la molécule sera d'autant plus petit que la masse atomique de cet élément, à composition donnée, sera plus grande. On voit donc que pour trouver les nombres caractérisant la teneur relative de la molécule en atomes de chaque élément (les facteurs atomiques), il faut diviser les teneurs p. cent par les masses atomiques correspondantes. Après avoir effectué cette division, on trouve pour le carbone un facteur de 0,65 et pour le chlore de 2,60. Ces nombres caractérisent déjà la teneur relative de la molécule en atomes. Cependant, ces deux facteurs sont des nombres fractionnaires, alors que la molécule ne peut contenir qu'un nombre d'atomes entier. Pour réduire ces facteurs à des nombres entiers, on les divise par le plus petit d'entre eux. Les

valeurs obtenues 1 et 4 indiquent le nombre d'atomes de chaque élément contenus dans la formule moléculaire la plus simple qui sera dès lors CCl_4. Il est commode de disposer tous les calculs comme suit :

Eléments entrant dans la composition du corps	Teneur p. cent	Masse atomique	Facteur atomique	Nombre d'atomes (le plus simple)
C	7,8	12,0	0,65	1
Cl	92,2	35,5	2,60	4

Problème 2. Trouver les formules les plus simples des oxydes de cuivre :

Eléments entrant dans la composition du corps	Teneur p. cent	Masse atomique	Facteur atomique	Nombre d'atomes (le plus simple)
1) Cu	88,8	63,5	1,4	2
O	11,2	16,0	0,7	1
2) Cu	79,9	63,5	1,25	1
O	20,1	16,0	1,25	1

Les formules les plus simples seront Cu_2O et CuO.

Problème 3. Trouver la formule la plus simple du glycérol :

Eléments entrant dans la composition du corps	Teneur p. cent	Masse atomique	Facteur atomique	Nombre d'atomes (le plus simple)
C	39,14	12,0	3,26	1
H	8,70	1,0	8,70	2,67
O	52,16	16,0	3,26	1

On trouve que la molécule de glycérol doit contenir 2,67 atomes d'hydrogène. Cela, bien entendu, est impossible. Les résultats du calcul montrent que la molécule de glycérol renferme en fait, plus d'un atome de carbone et d'un atome d'oxygène, un nombre plus élevé d'atomes d'hydrogène. Comme le rapport des nombres d'atomes ne peut changer, essayons, en les multipliant par deux, trois, etc., d'amener l'indice affecté à l'atome d'hydrogène à un nombre entier.

En multipliant par 2, on obtient 2; 5,34 et 2. L'indice affecté à l'atome d'hydrogène diffère encore sensiblement d'un nombre entier. En multipliant par 3, on obtient 3; 8,01 et 3. Ainsi, la formule moléculaire du glycérol sera $C_3H_8O_3$.

Problème 4. Trouver la formule moléculaire de l'éthane:

Eléments entrant dans la composition du corps	Teneur p. cent	Masse atomique	Facteur atomique	Nombre d'atomes (le plus simple)
C	80,0	12,0	6,67	1
H	20,0	1,0	20,0	3

Le calcul aboutit à la formule CH_3.

En partant des formules les plus simples, on peut calculer les masses formulaires des corps (égales à la somme des masses atomiques correspondantes) et comparer les nombres obtenus à ceux trouvés par expérience:

Procédé de détermination	Tétrachlorure de carbone	Oxyde cuivreux	Oxyde cuivrique	Glycérol	Ethane
D'après la formule la plus simple	153,8	143,1	79,5	92,1	15,0
Par expérience	154	—	—	92	30

Ainsi que le montrent les données du tableau, la détermination de la masse moléculaire confirme les formules du tétrachlorure de carbone et du glycérol, alors que pour l'éthane c'est la formule double —C_2H_6 — qui s'avère exacte. Il s'ensuit que les formules *les plus simples* n'expriment réellement la composition atomique du corps que si elles sont confirmées par les mesures de sa masse moléculaire. En d'autres termes, pour établir la formule *réelle* d'un corps, il faut connaître sa masse moléculaire, outre sa composition et les masses atomiques des constituants.

Bien qu'actuellement on connaisse plusieurs méthodes de détermination des masses moléculaires, il existe un certain nombre de corps auxquels ces procédés sont inapplicables (on pourrait citer à titre d'exemple les deux oxydes de cuivre). Dans de tels cas il faut se limiter aux formules les plus simples en les adoptant comme formules réelles.

En partant de la formule d'un corps, il est aisé d'en établir la composition p. cent. A cet effet, on prend la somme des masses atomiques et on calcule la masse moléculaire du corps. Ensuite,

par de simples opérations arithmétiques on établit la teneur p.cent en chacun des constituants. Les calculs de ce genre se font assez souvent dans la pratique.

Problème. Calculer la composition p. cent de H_2SO_4. La masse formulaire de l'acide sulfurique est égale à : $2 \cdot 1,0 + 32,1 + 4 \cdot 16,0 = 98,1$. D'où :

$$H\ \% = \frac{2,0 \cdot 100}{98,1} = 2,04 \qquad S\ \% = \frac{32,1 \cdot 100}{98,1} = 32,70$$

$$O\ \% = \frac{64,0 \cdot 100}{98,1} = 65,26$$

On peut simplifier la détermination de la formule chimique d'un corps si on connaît les valences des éléments qui le constituent. Considérons un corps formé d'atomes de deux éléments seulement, l'aluminium et l'oxygène. L'aluminium est trivalent, l'oxygène est divalent. Si on part de la notion de valence, on voit que les atomes qui entrent dans la composition d'un corps ne peuvent avoir de valences libres. Il s'ensuit que le nombre total des valences mises en jeu par les atomes d'aluminium doit être égal à celui des valences mises en jeu par les atomes d'oxygène. Le plus petit commun multiple de 3 et de 2 est 6, c'est-à-dire que le nombre total des valences tant de l'aluminium que de l'oxygène doit être égal à six. Or, chaque atome d'aluminium est trivalent. La molécule doit donc contenir deux atomes d'aluminium. De même on conclut que le nombre d'atomes d'oxygène sera égal à trois. Ainsi, la formule la plus simple de la combinaison de l'aluminium à l'oxygène sera Al_2O_3.

Cependant, toutes les formules qui peuvent être établies à partir des valences ne correspondent pas nécessairement à des corps réels. La possibilité de la formation de ceux-ci dépend des propriétés chimiques des éléments et des conditions extérieures. Pour cette raison, l'établissement de la formule à partir des valences n'a de sens que dans les cas où l'on sait que le corps en question peut effectivement se former.

Si le corps contient trois éléments ou davantage, il faut avoir, pour établir sa formule d'après les valences, des données complémentaires.

Ainsi, pour déterminer la formule de l'acide nitrique qui contient H, O et N, outre la valence de l'azote égale à 5 dans ce corps (les valences de l'hydrogène et de l'oxygène étant respectivement égales à 1 et 2), il faut avoir des données complémentaires, sinon le problème reste indéterminé et admettra plusieurs solutions. Or, si on sait que la molécule d'acide nitrique contient un atome d'hydrogène et un atome d'azote, non liés directement entre eux, on ne peut obtenir qu'une seule formule bien déterminée. Partons alors de l'atome de l'élément de la valence la plus élevée et raisonnons

ainsi. Si l'atome pentavalent d'azote n'est pas lié directement à l'atome d'hydrogène, c'est que toutes ses cinq liaisons de valence sont rattachées aux atomes d'oxygène. Ce dernier étant divalent, ses deux atomes peuvent se rattacher à l'atome d'azote par leurs deux valences, son troisième n'étant réuni que par une seule liaison de valence. Il reste donc à ce troisième atome une valence libre. Or, la molécule d'acide nitrique doit contenir un atome d'hydrogène. C'est évidemment lui qui doit être lié à l'atome d'oxygène. Il ne reste donc plus de liaisons de valence libres, et la formule de l'acide nitrique sera HNO_3.

Les raisonnements que nous venons de faire deviennent plus suggestifs si on utilise les formules *développées* dans lesquelles les liaisons entre atomes sont représentées par des traits (chaque trait correspondant à une liaison de valence de chacun des atomes réunis par cette liaison). Les étapes successives dans l'établissement de la formule de l'acide nitrique peuvent être représentées comme suit :

```
H—  \ | /              //O               //O
     N           —O—N          H—O—N
—O— /   \              \\O               \\O

    I                II                III
```

Les formules développées donnent une idée beaucoup plus complète des corps considérés que les formules empiriques ou moléculaires. Elles indiquent non seulement le nombre d'atomes de chaque élément contenus dans la molécule, mais encore le mode d'enchaînement de ces atomes.

Quelquefois on a à résoudre le problème inverse, celui de trouver la valence des éléments d'après la formule connue d'une combinaison. Si cette formule est donnée sous une forme développée, la valence de tous les éléments apparaît immédiatement. Dans le cas de la formule moléculaire d'un corps composé de deux éléments il suffit, en général, de connaître la valence de l'un des éléments pour trouver la valence de l'autre.

Problème. Soit la formule N_2O_5. Trouver la valence de l'azote dans ce corps. La molécule contient 5 atomes d'oxygène qui possèdent, par conséquent, 10 valences auxquelles doivent correspondre 10 valences des atomes d'azote. Or, la molécule contient deux atomes de N. Il s'ensuit qu'à chacun correspondent cinq valences. Ainsi, l'azote est pentavalent dans cette combinaison.

Dans le cas des corps contenant trois éléments différents ou davantage le problème se complique : pour déterminer la valence del'un de ces éléments, il faut connaître celles de tous les autres. En outre, il importe d'avoir certains renseignements complémentaires sur la constitution de la molécule.

Problème. Etablir la valence du soufre dans l'acide sulfurique H_2SO_4. On sait que l'hydrogène est monovalent, tandis que l'oxygène est divalent (ses atomes n'étant pas liés entre eux). Mais ces données sont insuffisantes car, suivant le mode de raisonnement, on peut obtenir des solutions différentes du problème. En effet: 1) les quatre atomes d'oxygène possèdent huit liaisons de valence. les deux atomes d'hydrogène en possèdent deux; au total 10 liaisons de valence sont mises en jeu qui doivent correspondre à la valence du soufre, autrement dit le soufre serait décavalent; 2) les quatre atomes d'oxygène possèdent huit liaisons de valence dont deux sont utilisées pour fixer l'hydrogène; il s'ensuit qu'il reste six liaisons pour le soufre et que cet élément serait hexavalent. Si on sait, en outre, que dans l'acide sulfurique l'hydrogène n'est pas directement uni au soufre, seule la seconde solution reste valable. Ainsi, le soufre de l'acide sulfurique est hexavalent.

On peut étendre la notion de valence à tout un groupement d'atomes entrant dans la composition d'une molécule. C'est ainsi que dans l'acide nitrique le groupement NO_3 est lié à un atome d'hydrogène et est donc monovalent. Dans l'acide sulfurique le groupe SO_4 est uni à deux atomes d'hydrogène et possède la valence deux, etc. Si on se représente ce groupement d'atomes sans hydrogène, il aura évidemment des liaisons de valence libres (égales respectivement à 1 ou 2 dans nos problèmes) et ne pourra exister d'une façon stable à l'état libre. Pareils *groupements d'atomes qui possèdent des liaisons de valence libres* s'appellent *radicaux* (on appelle souvent les groupements analogues à NO_3 et SO_4 *radicaux acides*, le radical monovalent OH porte le nom d'*hydroxyle*). La notion de radicaux simplifie considérablement l'établissement des formules en partant des valences. En effet, quand on écrit de nombreuses réactions chimiques, on peut transposer les radicaux d'une formule à l'autre sans leur faire subir de modifications.

Problème. La réaction entre l'aluminium et l'acide sulfurique s'accompagne du dégagement de l'hydrogène. Il se forme en outre le sulfate d'aluminium et l'aluminium s'unit en définitive au radical SO_4. On demande d'écrire la formule du sulfate d'aluminium sachant que l'aluminium est trivalent et que le radical acide SO_4 est divalent.

Le plus petit commun multiple de 2 et de 3 est 6. Il s'ensuit que chaque molécule contient deux atomes d'aluminium et trois radicaux acides SO_4. Autrement dit, la molécule cherchée sera $Al_2(SO_4)_3$. Si cette formule est connue, en tenant compte de la valence du radical qu'elle contient, on peut établir la valence du métal et *vice versa*.

Après avoir appris à établir les formules chimiques, on peut passer au problème suivant: l'*établissement des équations chimiques*. Alors que les formules permettent de symboliser la composition

des corps, les équations servent à exprimer de manière analogue les réactions chimiques.

L'équation chimique est une égalité dont le membre gauche contient les formules de tous les corps initiaux, tandis que le membre droit comprend tous les produits finals de la réaction. Chaque formule est précédée d'un coefficient montrant combien de molécules du corps considéré entrent en jeu ou résultent de la réaction (si ce coefficient est égal à l'unité, on omet de l'écrire). A titre d'exemple nous indiquerons ci-après comment on établit l'équation de la réaction entre l'oxyde d'aluminium et l'acide sulfurique.

Pour poser une équation chimique, il faut:

1) Ecrire dans le membre gauche les formules de tous les corps initiaux en les réunissant par le signe +:

$$Al_2O_3 + H_2SO_4 \rightarrow \qquad (I)$$

2) Indiquer au préalable (sans tenir compte des valences) la composition des produits de la réaction et réunir les formules obtenues provisoirement par le signe +. On peut noter la composition des corps finals, soit après avoir étudié et observé la marche de la réaction, soit en tenant compte des propriétés chimiques connues des corps qui entrent en réaction et des éléments dont ils se composent:

$$Al_2O_3 + H_2SO_4 \rightarrow Al \mid SO_4 + H \mid O \qquad (II)$$

3) Vérifier toutes les formules provisoirement établies au point de vue des valences des éléments (ou des radicaux) dont ils se composent et introduire les correctifs requis:

$$Al_2O_3 + H_2SO_4 \rightarrow Al_2(SO_4)_3 + H_2O \qquad (III)$$

4) Vérifier le nombre d'atomes de chaque élément (ou le nombre de radicaux) et l'équilibrer pour les deux membres de l'équation en affectant les formules de coefficients appropriés:

$$Al_2O_3 + 3H_2SO_4 = Al_2(SO_4)_3 + 3H_2O \qquad (IV)$$

Etant donné que la plupart des réactions chimiques se déroulent en milieu aqueux, il faut vérifier le nombre d'atomes d'hydrogène et celui d'oxygène après avoir vérifié le nombre d'atomes des autres éléments. Bien entendu, il n'y a pas lieu de récrire l'équation cherchée quatre fois comme nous l'avons fait, pour plus de clarté, dans cet exemple. La décomposition en étapes indiquée ci-dessus n'a pour but que de guider les raisonnements de façon à prévenir les erreurs au cas où il y aurait à établir des équations plus complexes.

L'équation réactionnelle permet d'effectuer divers calculs connexes. Il faut se rappeler que le symbole de chaque élément a simultanément *deux sens* dont l'un est *atomique* et l'autre *massique* (ou *pondéral*). D'une part, le symbole O désigne un atome d'oxygène.

D'autre part, le même symbole indique une quantité correspondant à la masse atomique, c'est-à-dire aux 16 unités de masse de l'oxygène. Pour établir les formules d'après les valences, on utilise le premier sens du symbole, dans les calculs chimiques on se sert du deuxième. Dans ce dernier cas, on peut utiliser indifféremment des unités de masse quelconques. Toutefois, pour tous les éléments qui entrent dans les calculs, les unités choisies doivent être les mêmes.

Problème 1. On demande combien d'acide sulfurique il faut prendre pour sa réaction avec 100 g d'aluminium et combien on obtiendra dans ce cas de sulfate d'aluminium et d'hydrogène. L'équation est la suivante:

$$2Al + 3H_2SO_4 = Al_2(SO_4)_3 + 3H_2$$

Disposons les calculs comme suit:

1) En partant des masses atomiques des éléments, calculons les masses totales (les masses affectées des coefficients) des atomes et des molécules qui participent à la réaction:

$2Al$	+	$3H_2SO_4$	=	$Al_2(SO_4)_3$	$+3H_2$
$2\cdot 27,0$		$3\,(2\cdot 1,0+32,1+4\cdot 16,0)$		$2\cdot 27,0+3\,(32,1+4\cdot 16,0)$	$3\cdot 2,0$
54,0		294,3		342,5	6,0

2) Posons les proportions et effectuons les calculs connexes:

a) si 54,0 g d'aluminium réagissent avec 294,3 g d'acide sulfurique, 100 g de Al réagiront avec x g d'acide:

$Al \quad H_2SO_4$

$54,0 - 294,3$

$100 - x$

$$x = \frac{294,3\cdot 100}{54,0} = 545 \text{ g}$$

b) pour le sulfate d'aluminium nous obtiendrons de même:

$Al \quad Al_2(SO_4)_3$

$54,0 - 342,5$

$100 - y$

$$y = \frac{342,5\cdot 100}{54,0} = 632 \text{ g}$$

c) enfin pour l'hydrogène:

$Al \quad H_2$

$54,0 - 6,0$

$100 - z$

$$z = \frac{6,0\cdot 100}{54,0} = 11 \text{ g}$$

Problème 2. On demande de préparer 100 kg de chlorure mercurique $HgCl_2$. Combien faut-il prendre de mercure métallique?

Comme dans ce cas on s'intéresse à un seul élément, le mercure, pour effectuer les calculs on peut se dispenser de connaître l'équation de la réaction. Cherchons d'abord la masse moléculaire du chlorure mercurique: $200,6 + 2\cdot 35,5 = 271,6$. Or, à un atome de Hg correspond une molécule de $HgCl_2$. On obtient donc la solution

par la proportion suivante:

$$\begin{array}{ll} Hg & HgCl_2 \\ 200{,}6 - 271{,}6 & \\ x - 100 & \end{array} \qquad x = \frac{200{,}6 \cdot 100}{271{,}6} = 73{,}9 \text{ kg}$$

Les exemples ci-dessus montrent combien il est important de bien effectuer les calculs chimiques. Sans ces calculs il serait en effet impossible d'organiser la marche et le contrôle des fabrications. On rapporte généralement le rendement pratique en produits obtenus au *rendement théorique* et on l'exprime en p. cent de celui-ci, c'est-à-dire de la valeur maximale possible qu'il peut prendre en vertu de l'équation de la réaction. La valeur du rendement pratique (ou réel) en produits est essentiellement définie par le caractère des processus chimiques et par le procédé technologique auquel on recourt pour mettre en jeu ce dernier. Il permet aussi de juger de la qualité du travail.

Supposons par exemple qu'avec 20 kg d'argent pur on ait préparé 27 kg de $AgNO_3$. La masse moléculaire de ce corps est égale à $107{,}9 + 14{,}0 + 3 \cdot 16{,}0 = 169{,}9$. On trouve le rendement théorique d'après la proportion:

$$\begin{array}{ll} Ag & AgNO_3 \\ 107{,}9 - 169{,}9 & \\ 20 - x & \end{array} \qquad x = \frac{169{,}9 \cdot 20}{107{,}9} = 31{,}5 \text{ kg}$$

Le rendement pratique a été de $(27 \cdot 100) : 31{,}5 = 85{,}7\ \%$ du rendement théorique. Or, la préparation du nitrate d'argent ne doit pas être liée à des pertes tant soit peu sensibles. Il en découle que l'opération n'a pas été effectuée d'une façon satisfaisante.

II

AIR. OXYGÈNE

§ **1. Air.** Nous vivons, sans nous en apercevoir, au fond d'un immense océan aérien. Le mélange des gaz qui forme l'atmosphère nous est indispensable plus que toute autre chose. L'homme peut vivre plusieurs semaines sans se nourrir, il peut passer plusieurs jours sans eau, mais il est incapable de vivre sans air ne fût-ce que pendant quelques minutes. L'atmosphère renferme de gigantesques réserves d'énergie qui sont restées jusqu'ici presque inutilisées; en effet, les différences d'absorption du rayonnement solaire par les divers secteurs de la surface du globe suscitent un échauffement inégal de l'air et engendrent les vents. L'utilisation de l'énergie éolienne rien qu'en U.R.S.S. pourrait fournir jusqu'à 20 000 milliards de kilowattheures par an.

La composition de l'atmosphère est complexe. Ses principaux constituants peuvent être divisés en trois groupes: *constituants permanents*, *constituants variables* et *constituants aléatoires*. Parmi les premiers on classe l'*oxygène* (environ 21 % en volume), l'*azote* (environ 78 %) et les *gaz* dits *inertes* ou *rares* (environ 1 %). La teneur de l'air en ces constituants ne dépend pratiquement pas de l'endroit du globe où le prélèvement de l'échantillon a été effectué. On classe dans le second groupe le *dioxyde de carbone* ou le *gaz carbonique* (0,02-0,04 %) et la *vapeur d'eau* (jusqu'à 4 %). La présence des constituants aléatoires dépend des conditions locales: au voisinage des usines métallurgiques l'air contient souvent du dioxyde de soufre (gaz sulfureux), aux endroits où se décomposent les détritus organiques on trouve de l'ammoniac, etc. L'air contient toujours en suspension une quantité plus ou moins grande de poussières.

L'air atmosphérique exerce sur le sol une pression supérieure à dix newtons (un kilogramme-force) au centimètre carré. Il est facile de calculer cette grandeur, sachant que la pression atmosphérique normale est équilibrée par une colonne de mercure (de 13,6 de densité) de 760 mm de hauteur. La pression atmosphérique totale peut être décomposée en pressions des constituants gazeux de l'atmosphère. On les appelle pressions *partielles*. C'est ainsi que sur la

pression totale de 760 mm Hg la part qui revient à oxygène est de 760·21/100 = 160 mm.

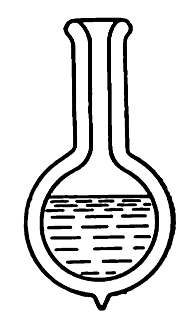
Tous les êtres vivants se sont développés à la surface du globe sous les effets de la pression atmosphérique. C'est la raison pour laquelle nous ne la remarquons pas tout comme les poissons abyssaux sont insensibles aux pressions colossales des grands fonds océaniques *. Les variations de la pression atmosphérique moyenne avec l'altitude sont indiquées ci-après:

Altitude (km)	0	1	2	3	4	5	20	50	100
Pression (mm Hg)	760	671	593	524	463	405	41,0	0,40	0,007

Si on connaît par expérience la masse d'un litre d'air dans les conditions normales (1,293 g), on peut calculer la masse moléculaire qu'aurait l'air s'il était un gaz pur. La molécule-gramme de tout gaz occupant, à température et pression normales, un volume de 22,4 litres, la *masse moléculaire moyenne de l'air* est égale à 22,4 × × 1,293 = 29. Ce nombre est à retenir, car en le connaissant il est facile de calculer la densité de n'importe quel gaz relativement à l'air. Cela évite de surcharger la mémoire par des chiffres.

Problème. Calculer la densité du chlore par rapport à l'air. La molécule de chlore est Cl_2, sa masse moléculaire est égale à 35,5·2 = = 71. Comme il découle de la loi d'Avogadro, ce gaz est autant de fois plus lourd (ou plus léger) que l'air que sa masse moléculaire est supérieure (ou inférieure) à la masse moléculaire moyenne de l'air. Il s'ensuit que la densité du chlore par rapport à l'air est égale à 71 : 29=2,45, c'est-à-dire que le chlore est environ 2,5 fois plus lourd que l'air. Des calculs analogues se rencontrent assez fréquemment dans la pratique.

Par un refroidissement suffisamment intense on fait passer l'air à l'état liquide. L'air liquide peut être conservé pendant un temps assez prolongé dans un réservoir à doubles parois, entre lesquelles pour réduire les échanges calorifiques on a créé le vide (ce récipient représenté fig. 4 porte le nom de vase de Dewar). L'air liquide qui s'évapore librement à la pression et température ambiantes a une température d'environ —190°. Sa composition ne reste pas constante, l'azote étant plus volatil que l'oxygène. A mesure que l'air liquide


Fig. 4. Vase de Dewar

* Pour exprimer des pressions élevées, on se sert généralement comme unité de l'atmosphère. On distingue l'atmosphère normale (atm) et l'atmosphère technique (at). La première est égale à la pression de 760 mm Hg (ou 101325 N/m² ou pascals ou encore 1,01325 bar), la seconde à 1 kgf/cm². Il existe entre elles la relation suivante: 1 atm = 1,033 at. La pression qui règne dans les grands fonds des océans (jusqu'à 11 km de profondeur) dépasse 1 000 atm.

s'appauvrit en azote, sa couleur change d'azurée à bleu pâle (couleur de l'oxygène liquide).

La production de l'air liquide ne date que de la fin du XIX[e] siècle. Les échecs des tentatives antérieures s'expliquaient par le fait que l'on n'avait pas élucidé jusqu'alors les différences essentielles entre les corps à l'état gazeux et à l'état liquide. On sait à présent que dans les deux cas la matière est le siège des forces d'attraction et de répulsion mutuelles des molécules. L'état liquide de la matière est caractérisé par la prédominance des forces d'attraction, l'état gazeux par celle des forces de répulsion. L'attraction entre les molécules ne dépend pratiquement pas de la température. Par contre, leur

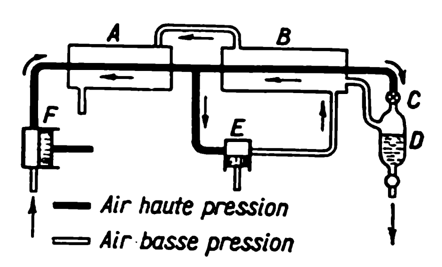


Fig. 5. Appareil pour la production de l'air liquide

répulsion mutuelle due aux chocs est très fortement influencée par la température (c'est, en effet, cette dernière, ainsi que leur énergie cinétique, qui définit la vitesse des molécules). Il est évident qu'un gaz ne peut être amené à l'état liquide que lorsque l'attraction commence à surmonter la répulsion ou, du moins, lui deviendra égale. La température à laquelle les forces de répulsion des molécules sont équilibrées par leurs forces d'attraction est caractérisée par l'effacement des différences entre le liquide et sa vapeur. Cette température s'appelle *critique*. Son existence a été découverte par Mendéléev (1861).

La température critique prend des valeurs différentes suivant la nature des corps. C'est ainsi que pour le chlore elle est égale à +144°. En appliquant une pression suffisamment élevée, on peut amener le chlore à l'état liquide sans même pratiquer le refroidissement. Par contre, les températures critiques des principaux constituants de l'air sont très basses: —119° pour l'oxygène et —147° pour l'azote. Pour cette raison, on ne peut liquéfier l'air qu'en le refroidissant au préalable au-dessous des températures indiquées. Or, les premières tentatives de liquéfier l'air ont été effectuées sous des pressions élevées, sans prendre la précaution de refroidir l'air suffisamment.

Le schéma de principe de l'unité destinée à produire l'air liquide est donné fig. 5. Après avoir été débarrassé des poussières, de l'humidité et du dioxyde de carbone, l'air est comprimé par le compresseur (*F*) jusqu'à 200-250 atm (tout en étant refroidi simultanément par l'eau). Il traverse un premier échangeur de chaleur (*A*) et se divise ensuite en deux flux. La majeure partie de l'air est dirigée sur le détendeur (*E*), machine alternative à pistons qui travaille sous l'effet de la détente de l'air comprimé. Ce dernier, après s'être sensiblement refroidi dans le détendeur, vient baigner les deux échangeurs de chaleur. Il cède son froid à l'air comprimé qui arrive à contre-courant et quitte ensuite l'unité. L'autre flux de l'air comprimé, refroidi davantage dans le second échangeur de chaleur (*B*), se dirige à travers le robinet à soupape

(*C*) dans la chambre de détente (*D*) et sort ensuite de l'unité avec l'air du détendeur. Au bout d'un court laps de temps la température de liquéfaction de l'air dans la chambre de détente est atteinte et l'air sort en continu à l'état liquéfié.

La relation entre la température d'ébullition de l'air liquide et sa composition est représentée fig. 6 (ce diagramme un peu simplifié ne tient pas compte des gaz inertes) : les compositions de la phase liquide et de la phase vapeur qui correspondent à chaque température donnée sont différentes, le liquide contient relativement plus d'oxygène, la vapeur étant plus riche en azote. Ainsi, à —190° le liquide

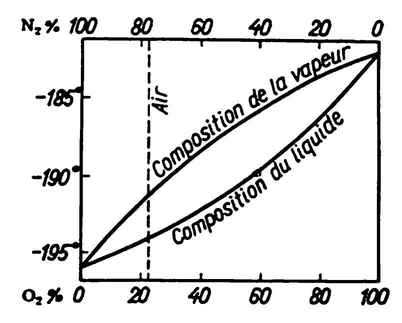


Fig. 6. Relation entre la température d'ébullition (°C) de l'air liquide et sa composition

renferme environ 60 % d'oxygène, alors que sa vapeur n'en contient plus que 30 %. C'est pour cette raison qu'en s'évaporant, l'air liquide s'enrichit en oxygène, son point d'ébullition s'élevant graduellement.

Aux très basses températures de l'air liquide les propriétés de nombreux corps changent sensiblement. Le soufre, jaune à la température ordinaire, devient blanc. Des liquides et des gaz comme l'alcool ou le gaz carbonique se solidifient au contact de l'air liquide. Après immersion dans l'air liquide une lame de plomb émet au choc un son métallique clair, le caoutchouc devient fragile au point de se briser en morceaux multiples, etc.

Les réactions chimiques à la température de l'air liquide sont très fortement ralenties. Toutefois, grâce à la haute concentration de ce dernier en oxygène (on appelle *concentration la quantité d'un corps contenue dans l'unité de volume ou de masse*), les combustibles mélangés à l'air liquide brûlent beaucoup plus activement que dans les conditions ordinaires. C'est ainsi que le coton imbibé d'air liquide brûle en fusant comme le coton-poudre.

Cette propriété est à l'origine des applications techniques importantes de l'air liquide dans le tir des mines. On y emploie en effet

des cartouches contenant des combustibles (notamment du charbon pulvérisé) imprégnés d'air liquide. Pareil explosif (dit *oxyliquite* lorsqu'il se compose de suie + kieselguhr + paraffine imprégnés d'air liquide avant emploi) ne le cède que légèrement à la dynamite au point de vue de puissance. Il présente, par contre, sur la dynamite l'avantage d'être moins cher et moins dangereux en utilisation. Les oxyliquites à base d'oxygène liquide sont encore plus efficaces.

§ 2. **Gaz inertes (ou rares).** En 1893, on a remarqué que les échantillons d'azote isolés à partir de l'air et ceux que l'on obtenait par décomposition des combinaisons de l'azote avaient des densités différentes. Ainsi, un litre d'azote isolé à partir de l'air avait une masse de 1,257 g, alors que la masse d'un litre d'azote obtenu chimiquement n'était que de 1,251 g. L'étude extrêmement précise de la composition de l'air, effectuée pour expliquer ce phénomène étrange, a montré qu'après l'élimination totale d'oxygène et d'azote il restait un léger résidu gazeux (environ 1 %) qui ne réagissait chimiquement avec aucun des corps connus. La découverte d'un gaz nouveau qui reçut le nom d'*argon* (en grec « inactif ») fut une « victoire » du troisième chiffre décimal. On trouva que la masse moléculaire de l'argon (Ar) est 39,9. Sa molécule étant monoatomique, la masse atomique de l'argon est égale à sa masse moléculaire.

Le second gaz rare (par la date de sa découverte), l'*hélium* (en grec « solaire »), a été détecté parmi les constituants du Soleil bien avant sa découverte sur Terre grâce au procédé de l'*analyse spectrale* mis sur pied au milieu du XIX[e] siècle.

Dirigeons un pinceau de lumière « blanche » du Soleil sur un prisme de verre. Ce pinceau se décomposera en différents rayons aux couleurs de l'arc-en-ciel (fig. 7). Chacun de ces rayons peut être caractérisé soit par une *longueur d'onde* (λ) déterminée, soit par une *fréquence des vibrations* (ν) *. De part et d'autre du spectre visible viennent se répartir des rayons invisibles : infrarouges et ultraviolets qui peuvent être détectés ou étudiés par des méthodes physiques appropriées. Si on introduit dans la flamme incolore d'un bec de gaz un sel de sodium qui devient volatil par chauffage, la flamme se colorera en jaune. L'introduction dans la flamme de composés volatils de cuivre la colore en vert bleuâtre, etc. Chaque élément porté à une température élevée émet un rayonnement de longueurs d'onde caractéristiques.

* Les grandeurs qu'expriment les lettres grecques λ et ν peuvent être transformées aisément l'une dans l'autre, étant liées par la relation $\lambda\nu = C$ [C égale la vitesse de la lumière ($3 \cdot 10^{10}$ cm/s)]. On voit que ν augmente quand λ décroît et inversement. Pour mesurer les longueurs d'onde de la lumière et d'autres grandeurs extrêmement petites, on utilise généralement les unités suivantes: le *micron* (μ) = 0,001 mm$=10^{-4}$ cm; le *millimicron* ($m\mu$) = = 0,001 $\mu = 10^{-7}$ cm; l'*angström* (Å) = 0,1 $m\mu$ = 10^{-8} cm.

La détermination des longueurs d'onde des rayons lumineux s'effectue au moyen d'un spectroscope. C'est cet instrument qui permit d'établir la composition du Soleil d'après son spectre. Dès 1868, on découvrit par ce procédé des raies qui ne répondaient à aucun des éléments connus. Elles furent attribuées à l'hélium (He)

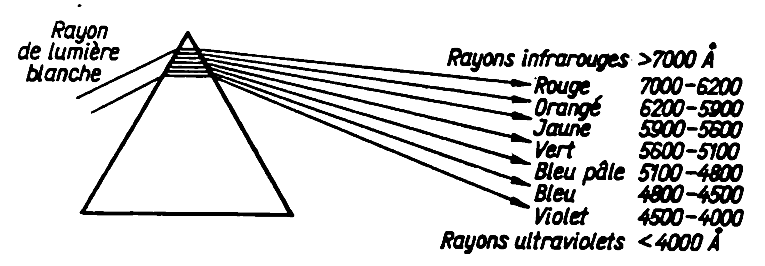


Fig. 7. Décomposition d'un rayon solaire par un prisme de verre

décelé pour la première fois sur Terre (1895) dans les gaz que dégage, par chauffage, la clévéite, une variété minéralogique de la pechblende.

En 1898, plusieurs années après la découverte de l'argon et de l'hélium, on a isolé de l'air trois autres gaz rares : le *néon* (« nouveau ») Ne, le *krypton* (« caché ») Kr et le *xénon* (« étranger ») Xe. On peut se rendre compte des difficultés qu'il a fallu surmonter pour isoler ces gaz en se rappelant que 1 m^3 d'air ne contient, de pair avec 9,3 l d'argon, que 18 ml de néon, 5 ml d'hélium, 1 ml de krypton et 0,08 ml de xénon.

Le dernier des gaz rares, le *radon* (Rn), a été découvert en 1900 lors de l'étude de certains minéraux. Son pourcentage dans l'atmosphère n'est que de $6 \cdot 10^{-18}$ en volume.

Les gaz rares ne réagissent chimiquement ni entre eux ni avec les autres éléments. Dans la classification périodique ils forment un groupe à part (dit groupe *zéro*). Etant donné qu'ils ne possèdent pas d'activité chimique, leur séparation se fonde sur les différences entre leurs propriétés *physiques*.

Pour caractériser un corps quelconque au point de vue physique, il faut mettre en évidence les conditions dans lesquelles interviennent ses changements d'état (notamment ses passages de l'état gazeux à l'état liquide, de l'état liquide à l'état solide, etc.). A l'état solide chaque corps est caractérisé par un certain assemblage, *strictement ordonné*, des particules qui le composent, à l'état liquide ou gazeux par une disposition plus ou moins chaotique de ses particules. Quand on chauffe un corps solide de façon continue, l'énergie vibratoire de ses particules ne cesse d'augmenter et leur répulsion mutuelle s'intensifie. Tôt ou tard on atteint une température (dite *point de*

fusion) pour laquelle l'attraction mutuelle des particules ne peut plus assurer leur assemblage strictement ordonné et le corps entre en fusion.

Cependant, l'attraction mutuelle des molécules au sein d'un liquide reste suffisante pour les maintenir ensemble. Seules des molécules isolées qui se meuvent à une vitesse suffisamment élevée à un moment donné réussissent à se détacher de la surface. Si on continue à chauffer, le nombre de ces molécules augmente, ce qui revient à dire que la *tension de vapeur* de ce corps s'accroît. Finalement on atteint une température caractéristique du corps considéré (son *point d'ébullition*) pour laquelle sa tension de vapeur devient égale à la pression ambiante: la vaporisation s'effectuera dès lors non seulement à la surface, mais encore au sein du liquide, et ce dernier entrera en ébullition.

Il est évident que le point d'ébullition dépend fortement de la pression ambiante. Par contre, si la pression ambiante oscille modérément, le point de fusion ne varie pas sensiblement.

Au point de vue pratique il est important de connaître les températures qui correspondent aux changements d'état à la pression atmosphérique normale (760 mm Hg). On les indique comme point de fusion (F en abrégé) et point d'ébullition (Eb en abrégé) pour chaque corps considéré. Leurs valeurs pour les gaz rares sont résumées ci-après *.

Propriétés	He	Ne	Ar	Kr	Xe	Rn
Numéro atomique	2	10	18	36	54	86
Masse atomique. .	4,0026	20,183	39,948	83,80	131,30	222
Point de fusion, °C	−272	−249	−189	−157	−111	−71
Point d'ébullition, °C	−269	−246	−186	−153	−108	−62

Le point d'ébullition et le point de fusion de l'hélium sont voisins de la limite de refroidissement la plus basse possible, c'est-à-dire de la *température du zéro absolu*. Elle est égale à —273° (plus exactement à —273°,15) de l'échelle centésimale ou « centigrade ».

Le zéro absolu sert d'origine à l'échelle absolue (ou échelle Kelvin) de température fréquemment utilisée dans les recherches scientifiques et techniques.

* Il n'est nullement besoin de se rappeler ces constantes ainsi que toutes celles qui seront indiquées après (sauf celles qui seront spécialement mentionnées). Il faut seulement noter l'ordre de grandeurs et la variation des constantes dans un groupe de corps. Un bon chimiste n'est pas celui qui sait par cœur les constantes d'un grand nombre de corps mais celui qui *comprend* la chimie et *sait l'utiliser.*

L'échelle absolue de température est extrêmement commode, car elle ne comporte pas de températures négatives. Un degré absolu a la même valeur qu'un degré centésimal (°C). Le zéro de l'échelle centésimale correspond donc à 273° de l'échelle absolue.

L'hélium n'est stable à l'état solide que sous des pressions au moins égales à 25 atm. Refroidi jusqu'à —271° sous une pression plus basse l'hélium liquide passe de sa forme ordinaire (dite hélium I) à une autre forme (dite hélium II). Si l'hélium I est analogue à d'autres gaz liquéfiés, les propriétés de l'hélium II sont tout à fait extraordinaires. C'est ainsi qu'il est doué de suprafluidité, c'est-à-dire fait preuve d'une absence quasi totale de viscosité, tandis que sa conductivité thermique est incomparablement plus élevée que celle même des métaux typiques.

Tous les gaz rares sont incolores et se composent de molécules *monoatomiques*. Leur solubilité, de l'hélium au radon, va en s'accroissant rapidement. C'est ainsi que 100 volumes d'eau dissolvent à 0° environ un volume d'hélium, 6 volumes d'argon ou 50 volumes de radon.

Les gaz rares trouvent des applications pratiques assez variées. Le rôle de l'hélium est particulièrement important dans les techniques des basses températures, l'hélium liquéfié étant le plus froid de tous les liquides.

§ 3. Oxygène. L'oxygène est l'élément le plus répandu de l'écorce terrestre. L'atmosphère en contient environ 23 % (en masse), l'eau près de 89 %, l'organisme humain près de 65 %, le sable 53 %, l'argile 56 %, etc. Si on évalue la quantité d'oxygène contenue dans l'air (l'atmosphère), dans l'eau (l'hydrosphère) et dans la partie solide de l'écorce terrestre qui nous est accessible (la lithosphère), il se trouvera que sa part se monte à environ 50 % de leur masse totale.

L'étude des transformations chimiques de l'écorce terrestre constitue l'objet de la *géochimie*. Au point de vue de cette science, l'importance d'un élément pour les réactions chimiques qui se déroulent au sein de l'écorce terrestre est fonction de son *nombre d'atomes* relatif. Pour cette raison, il serait plus correct de confronter l'abondance des éléments non pas en pourcentage massique (ou pondéral), mais en pourcentage atomique. On trouve ce pourcentage (I, § 6) en divisant le pourcentage massique (ou pondéral) par les masses atomiques correspondantes et en exprimant le facteur atomique ainsi obtenu en fractions du total considéré comme égal à 100. Un tel calcul effectué pour l'oxygène donne 52,3. Ainsi, plus de la moitié de tous les atomes constituant l'écorce terrestre appartiennent à l'oxygène.

L'oxygène libre fait partie de l'atmosphère et se compose de molécules diatomiques. Sous la pression ordinaire il se liquéfie à —183° et se solidifie à —219°. A l'état gazeux l'oxygène est inco-

lore, tandis qu'à l'état liquide ou solide il présente une coloration bleu pâle.

La préparation de l'oxygène en laboratoire repose sur la décomposition de corps oxygénés, relativement instables. On utilise généralement le chlorate de potassium (« sel de Berthollet ») qui se décompose, quand on le chauffe, en chlorure de potassium et en oxygène :

$$2KClO_3 = 2KCl + 3O_2$$

Cette réaction est intéressante du fait qu'elle s'accélère sensiblement si l'on additionne au préalable $KClO_3$ d'une faible quantité de dioxyde de manganèse MnO_2 qui reste intact après la réaction. Les corps qui, à l'instar du dioxyde de manganèse, accélèrent les réactions sans subir eux-mêmes de modifications s'appellent *catalyseurs.*

L'action catalytique des corps présente un caractère spécifique. Cela signifie que si l'un d'eux agit en catalyseur actif dans l'une des réactions, il peut se révéler comme totalement inactif vis-à-vis d'une autre. Néanmoins, pour une réaction catalysée par un corps on peut généralement sélectionner un certain nombre d'autres catalyseurs. Ainsi, pour la décomposition de $KClO_3$ on peut remplacer MnO_2 par le sesquioxyde de fer Fe_2O_3, le sesquioxyde de chrome Cr_2O_3, etc.

La principale source de production industrielle d'oxygène est l'air liquide. L'oxygène qui en provient (par séparation) ne contient que très peu d'impuretés: l'azote et les plus lourds des gaz rares. Pour préparer l'oxygène à l'état très pur, on décompose parfois l'eau par le courant électrique.

On sépare généralement l'azote et l'oxygène contenus dans l'air liquide (ou autres liquides à points d'ébullition voisins) dans des *colonnes à plateaux* servant à créer un flux de vapeur (*V*) ascendant et un flux de liquide (*L*) descendant (fig. 8). Des dispositifs spéciaux, dits « plateaux », assurent les conditions de contact optimales entre deux flux, entraînant un échange continu de molécules. Les molécules du corps à point d'ébullition le plus bas (l'azote par exemple) pénètrent plus souvent dans le flux de vapeur, alors que les molécules du corps à point d'ébullition le plus élevé (l'oxygène par exemple) gagnent le flux de liquide. La colonne fonctionne en continu et sépare les deux corps avec d'autant plus de netteté que le nombre de ses « plateaux » est plus élevé.

Pour stocker l'oxygène (ainsi que d'autres gaz peu solubles dans l'eau et n'entrant pas dans des réactions chimiques avec celle-ci), on utilise dans les laboratoires des *gazomètres* (fig. 9). Un appareil de ce genre fonctionne de la manière suivante : on ouvre les robinets *A* et *B* et on remplit entièrement le réservoir d'eau que l'on introduit par l'entonnoir *C*. Ensuite, on ferme les deux robinets, on retire le bouchon du trou *D* et on introduit dans le gazomètre un tube par lequel on fait passer le gaz. A mesure que le réservoir se remplit, l'eau sort par le trou. Quand le gaz emplit la totalité du réservoir (ou la partie requise de celui-ci), on bouche bien le trou *D*, on verse de l'eau dans l'entonnoir *C* et on ouvre le robinet *A*. L'appareil est alors prêt à

fonctionner. Il suffit d'ouvrir le robinet *B* pour qu'il soit traversé par un courant de gaz que l'on peut régler par ce même robinet.

On stocke et on transporte de grandes quantités d'oxygène soit à l'état gazeux dans des bouteilles d'acier (sous la pression de 150 atm), soit à l'état liquide dans des récipients spéciaux à capacité s'échelonnant de quelques dizaines de kilogrammes à plusieurs dizaines de tonnes. Le tank à oxygène est un récipient de laiton (généralement sphérique) suspendu par des chaînes à l'intérieur d'une enveloppe soudée en tôles d'acier. L'interstice entre la

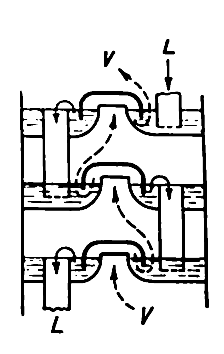


Fig. 8. Schéma de fonctionnement des « plateaux » dans une colonne de distillation

Fig. 9. Gazomètre

sphère et l'enveloppe est rempli d'une matière calorifuge (laine de scories ou laine minérale, etc.). Les déperditions d'oxygène dans un récipient en bon état de 1 tonne de capacité ne dépassent pas 4 kg d'oxygène par heure (par évaporation à travers un trou ménagé dans sa partie supérieure). De tels récipients sont utilisés également pour le transport et le stockage d'importantes quantités d'air liquide.

Cent volumes d'eau dissolvent à 0° environ cinq volumes d'oxygène et à 20° environ trois volumes. La solubilité dans l'eau présente une importance capitale pour les phénomènes vitaux: en effet, la respiration, source d'énergie pour les organismes vivants, se déroule par utilisation de l'oxygène en solution.

Au point de vue chimique la *respiration* consiste à combiner le carbone et l'hydrogène des corps organiques à l'oxygène de l'air. Chez les animaux, comme chez les végétaux, elle intervient de la même manière. Toutefois, chez les plantes elle s'accompagne toujours de la *nutrition*: sous l'effet des rayons du soleil les végétaux synthétisent des corps organiques qui leur sont nécessaires à partir du dioxyde de carbone (gaz carbonique) et de l'eau en restituant l'oxygène dans l'atmosphère. La quantité totale de l'oxygène dégagé

par les plantes au cours de leur nutrition est environ 20 fois plus grande que celle qu'elles consomment pendant leur respiration.

Les phénomènes respiratoires des organismes vivants sont analogues au point de vue chimique à des phénomènes d'oxydation variés que l'on observe partout dans la nature. Au sens étroit, on entend par oxydation la combinaison d'une substance à l'oxygène. Ce dernier étant l'un des éléments chimiques les plus actifs réagit plus ou moins énergiquement avec presque tous les autres. L'oxydation qui intervient avec un dégagement important de chaleur et émission de lumière est appelée *combustion vive*. Les oxydations lentes, suivant le caractère du corps oxydé, s'appellent *corrosion* (dans le cas du fer), *combustion lente* (pour les résidus organiques en putréfaction) ou, le plus souvent, oxydation tout court.

Tous les phénomènes oxydatifs se déroulent plus énergiquement dans l'oxygène pur que dans l'air. C'est ainsi qu'une brindille de bois ne présentant qu'un point rouge brûle avec une flamme éclairante quand on la plonge dans l'oxygène. Outre l'oxygène, parmi tous les gaz incolores, le même effet est produit par l'hémioxyde d'azote (connu également comme diazotoxyde ou protoxyde d'azote) qui ne se rencontre presque pas dans la pratique. Aussi le test de la brindille ne présentant qu'un point rouge est-il souvent utilisé pour prouver que le gaz étudié est justement l'oxygène.

L'oxygène est le plus communément utilisé pour l'obtention de hautes températures nécessaires à la fusion du platine, du quartz, etc. Ces températures sont atteintes en brûlant des gaz combustibles (hydrogène, gaz de ville, etc.) mélangés non pas à l'air, mais à l'oxygène pur. On utilise l'oxygène mélangé à l'acétylène (température de la flamme : 3 000° environ) pour le soudage et l'oxycoupage des métaux. Les applications de l'oxygène (ou de l'air enrichi en oxygène) ont une grande importance pratique pour l'intensification de plusieurs procédés dans les industries métallurgique et chimique.

§ 4. **Ozone.** En 1840, on a découvert un corps gazeux constitué de molécules *triatomiques* O_3 et possédant des propriétés très différentes de celles de l'oxygène ordinaire (O_2). Ce nouveau gaz, ayant une odeur caractéristique, a reçu le nom d'*ozone* (en grec « odorant »).

Tout comme l'oxygène ordinaire l'ozone est un corps simple. Si un élément quelconque est capable d'exister sous plusieurs formes, ces dernières sont dites *variétés allotropiques*. Il s'ensuit que l'ozone est une variété allotropique de l'oxygène. Sa molécule peut être probablement représentée par la formule développée suivante $O = O = O$ avec un atome d'oxygène tétravalent au centre.

L'ozone à l'état gazeux présente une coloration bleuâtre, à l'état liquide il devient bleu foncé, à l'état solide presque noir. Le point de fusion de l'ozone est —192°, son point d'ébullition —111°.

Dans tous ses états l'ozone est capable d'exploser par choc. Sa solubilité dans l'eau est beaucoup plus élevée que celle de l'oxygène.

A la surface terrestre l'ozone se forme essentiellement dans les décharges atmosphériques et accompagne l'oxydation de certains corps organiques. Cela explique pourquoi des quantités notables de ce gaz sont généralement présentes dans l'atmosphère des forêts de conifères où la résine des arbres subit des phénomènes d'oxydation,

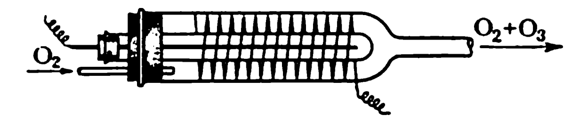


Fig. 10. Ozoniseur simple

ainsi qu'au bord de la mer où les algues apportées par les vagues subissent l'oxydation. De faibles quantités d'ozone contenues dans l'air exercent une action salutaire sur l'organisme de l'homme, notamment dans les affections des voies respiratoires. Des concentrations plus élevées de l'ozone, par contre, sont très nocives.

On prépare souvent l'ozone en faisant agir des effluves électriques (décharges lentes sans étincelles) sur l'oxygène gazeux. L'appareil de laboratoire, dit ozoniseur, employé à cet effet, est représenté fig. 10 (on connecte les extrémités des fils aux bornes d'une bobine d'induction fournissant un courant haute tension). Les décharges lentes passent dans l'interstice entre les parois des chemises de verre intérieure et extérieure. L'oxygène qui sort de cet appareil contient quelques p. cent d'ozone. La formation de celui-ci s'accompagne d'une réduction de volume, dans la réaction $3O_2 = 2O_3$ trois volumes d'oxygène donnant deux volumes d'ozone.

L'ozone peut se transformer spontanément en oxygène avec un important *dégagement* d'énergie. Il s'ensuit que la formation de l'ozone s'accompagne de l'*absorption* d'une quantité d'énergie égale. Cela découle d'un principe général de thermochimie selon lequel la *formation d'un corps quelconque s'accompagne de l'absorption (ou du dégagement) de la même quantité d'énergie qui se dégage (ou qui est absorbée) lors de sa décomposition en corps initiaux.*

Ce principe constitue un cas particulier d'une loi plus générale de la nature pour la première fois ébauchée par Lomonossov dès 1748, mais dont les preuves expérimentales et la formulation définitive ne datent que du milieu du siècle dernier. C'est la *loi de la conservation et des transformations de l'énergie: l'énergie ne se crée, ni ne disparaît; ses différentes formes peuvent se transformer mutuellement d'après des relations d'équivalence strictement définies.*

L'objet de la *thermochimie* est l'étude des modifications de l'énergie au cours des transformations chimiques.

Suivant le caractère du processus et les conditions dans lesquelles il se déroule, l'énergie peut se dégager ou être absorbée sous différentes formes. Cependant, étant donné l'équivalence de ces formes, elles peuvent toutes être exprimées en unités thermiques.

Les réactions qui se déroulent avec dégagement d'énergie se nomment *exothermiques*, celles qui interviennent avec absorption d'énergie s'appellent *endothermiques*. La quantité d'énergie dégagée ou absorbée peut être indiquée dans l'équation de la réaction. Elle se rapporte toujours au nombre de molécules-grammes (ou d'atomes-grammes) des corps qui entrent dans l'équation. Ainsi, pour la décomposition et la formation de l'ozone nous avons

$$\xrightarrow{\text{réaction exothermique}}$$
$$2O_3 = 3O_2 + 69 \text{ kcal}$$
$$\xleftarrow[\text{réaction endothermique}]{}$$

Cette équation montre que la décomposition (la formation) de deux molécules-grammes d'ozone (96 g) s'accompagne du dégagement (de l'absorption) de 69 kcal.

« Le problème de la quantité de chaleur qui se dégage ou qui est absorbée dans les réactions chimiques est extrêmement compliqué car, parallèlement au processus chimique, interviennent encore des phénomènes physiques qui peuvent influer sur l'aspect thermique de la question », écrivait Mendéléev en 1875. Le dégagement ou l'absorption totale de l'énergie au cours d'une réaction chimique sont influencés par les changements d'état des réactifs. En effet, tous ces changements sont liés au dégagement ou à l'absorption de l'énergie.

En thermochimie les états physiques des corps initiaux et des produits finals sont désignés conventionnellement en plaçant les formules des solides entre crochets, celles des liquides entre accolades (ou en les laissant hors parenthèses) et celles des gaz entre parenthèses. Dans un autre mode de désignation des états physiques on utilise leurs initiales (g), (l) et (s) sous forme d'indices dans les formules. On écrit quelquefois en indices: gaz, liq, sol.

Les équations thermochimiques sont généralement rapportées à une molécule-gramme. La réaction thermochimique de la décomposition de l'ozone s'écrit de la façon suivante:

$$^2/_3(O_3) = (O_2) + 23 \text{ kcal}$$

ou

$$^2/_3O_{3(g)} = O_{2(g)} + 23 \text{ kcal}$$

Si l'état physique des corps entrant en réaction n'est pas indiqué, il est sous-entendu qu'ils sont sous la forme qui correspond aux conditions de la marche de la réaction. Si ces conditions ne sont pas spécifiées, les corps sont dans l'état correspondant à la température ambiante et à la pression atmosphérique courante.

Les corps qui se forment avec dégagement d'énergie s'appellent *exothermiques*, tandis que ceux qui se forment avec absorption d'énergie sont dits *endothermiques*. Analogues à l'ozone, les corps endothermiques ont toujours tendance à se décomposer (cette tendance étant d'autant plus marquée que les corps sont plus endothermiques). Ils sont donc tous plus ou moins *instables*. Cependant, on peut, en général, les conserver, leur décomposition se déroulant dans la plupart des cas à une vitesse extrêmement faible. Cela concerne notamment l'ozone mélangé à l'oxygène. Par contre, l'ozone pur est très explosif et les manipulations dans lesquelles il intervient sont très dangereuses.

L'ozone cède facilement un atome d'oxygène. C'est donc un *oxydant très énergique*. Sous l'action de l'ozone presque tous les métaux (à l'exception de Au, Pt et Ir) sont transformés en oxydes correspondants. L'ozone oxyde les sulfures en sulfates, l'ammoniac en acides nitreux et nitrique, etc. Le caoutchouc est très rapidement désintégré par l'ozone, de nombreux autres corps organiques (notamment l'alcool) s'enflamment à son contact. Cette activité oxydative exceptionnelle de l'ozone constitue sa propriété distinctive en chimie.

§ 5. Principales classes des corps composés. Dès la fin du XVIIIe siècle on a ébauché la division des éléments chimiques en deux groupes: celui des *métaux* * et celui des *métalloïdes* **. La différence entre ces groupes sautait aux yeux quant aux propriétés physiques: l'éclat métallique, la malléabilité, la ductilité caractérisaient les premiers, mais faisaient défaut chez les seconds. Pourtant, ce ne sont pas ces caractéristiques extérieures qui ont servi de critères fondamentaux pour déterminer l'appartenance d'un élément à l'un des groupes indiqués. On a utilisé pour ces critères le caractère chimique des produits formés par interaction de l'élément considéré avec l'oxygène et l'eau.

La combinaison de l'élément à l'oxygène dans des proportions conformes aux valences conduit à un *oxyde* de cet élément. Au point de vue structural tous les oxydes peuvent être considérés comme des produits de substitution totale des atomes d'hydrogène dans la molécule d'eau par l'élément considéré.

---

* La notion de *métal* est explicitée p. 75. (*N.d.R.*)

** La nomenclature de chimie minérale établie par l'Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée prévoit que le terme *métalloïde* ne doit pas être utilisé pour désigner les éléments non métalliques. Aussi nous sommes-nous efforcés à éviter ce terme tout au long de la traduction de cet ouvrage. (*N.d.T.*)

On a prévu pour ces composés oxygénés des noms systématiques *. On appelle *oxyde* une combinaison où un élément est uni à un atome d'oxygène. C'est ainsi que Li_2O, MgO, Al_2O_3 portent respectivement les noms d'oxyde de lithium, d'oxyde de magnésium, d'oxyde d'aluminium (ou alumine). Pour les composés contenant deux atomes d'un élément sur un atome d'oxygène on emploie souvent le terme d'*hémioxyde* (par exemple Cl_2O, hémioxyde de chlore). Les composés où le rapport de l'élément à l'oxygène est de $^3/_2$ s'appellent fréquemment *sesquioxydes* (par exemple Fe_2O_3, sesquioxyde de fer).

Les composés contenant respectivement deux, trois, quatre, cinq, six, sept ... atomes d'oxygène pour un atome de l'élément reçoivent les noms de dioxyde, trioxyde, tétroxyde (ou tétraoxyde), pentoxyde, hexoxyde, heptoxyde... de l'élément considéré.

Les règles internationales prévoient également qu'on peut indiquer les proportions des constituants dans un oxyde en plaçant entre parenthèses, immédiatement après le nom de l'élément combiné à l'oxygène, la valence de l'élément mise en jeu (en chiffres romains).

Exemple: MnO_2, oxyde de manganèse-(II), etc.

Autrefois, lorsqu'on connaissait deux combinaisons différentes d'un élément avec l'oxygène, on désignait celle qui contient relativement moins d'oxygène par un adjectif avec le suffixe *eux* et celle qui contient plus d'oxygène par un adjectif avec le suffixe *ique*. Par exemple, Cu_2O, oxyde cuivreux; CuO, oxyde cuivrique; FeO, oxyde ferreux; Fe_2O_3, oxyde ferrique, etc. L'ancienne terminologie des oxydes contenant deux, trois, quatre ou plus d'atomes d'oxygène par élément coïncide avec la terminologie internationale moderne. C'est ainsi que NO_2 s'appelle dioxyde d'azote, CrO_3 trioxyde de chrome, etc. Si, enfin, un élément forme un plus grand nombre de combinaisons avec l'oxygène, on nomme ces corps *anhydrides* d'acides que l'on obtiendrait en faisant agir sur eux de l'eau. On pourrait citer comme exemple l'azote pour lequel on connaît cinq combinaisons avec l'oxygène: N_2O, l'hémioxyde (le protoxyde) d'azote; NO, l'oxyde d'azote; N_2O_3, le sesquioxyde (ou l'anhydride nitreux); NO_2, le dioxyde d'azote; N_2O_5, le diazotopentoxyde (ou l'anhydride nitrique). Les nomenclatures indiquées comportent un certain nombre d'exceptions.

L'interaction des oxydes avec l'eau aboutit à la formation des *hydroxydes* d'éléments correspondants. Dans ce cas, les oxydes des

* Les noms systématiques des oxydes (comme ceux des autres composés chimiques) sont définis par les règles de l'Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée (voir, par exemple, « Bulletin de la Société Chimique de France », 1960, fascicule 4, p. 575). Outre les noms systématiques il existe en chimie un certain nombre de désignations d'usage courant qui disparaîtront sans doute à la longue, mais que nous indiquerons quelquefois entre parenthèses pour faciliter aux étudiants la lecture des ouvrages chimiques. (*N.d.T.*)

métaux donnent des *bases*, tandis que ceux des éléments non métalliques, des *acides*. Le processus consiste à fixer de l'eau sur l'oxyde :

$$MgO + H_2O = Mg(OH)_2 \text{ base (hydroxyde de magnésium)}$$

$$SO_3 + H_2O = H_2SO_4 \text{ acide (acide sulfurique)}$$

Pour nommer les *bases* on ajoute à la désignation de l'hydroxyde le nom du métal correspondant *. Par exemple, CuOH, hydroxyde de cuivre-(I) ; $Cu(OH)_2$, hydroxyde de cuivre-(II), etc. Outre ces appellations on emploie pour certaines bases des noms purement empiriques. C'est ainsi qu'on nomme l'hydroxyde de sodium soude caustique. La plupart des bases sont presque insolubles dans l'eau. Celles qui sont solubles (surtout NaOH, KOH) reçoivent souvent le nom d'*alcalis*.

La molécule de toute base se compose d'un métal et d'un nombre de groupements OH qui dépend de la valence du métal. En sachant que le groupement OH (hydroxyle) est monovalent, il est facile de déduire de la formule de la base la valence du métal ou, inversement, en connaissant la valence du métal, d'établir la formule de la base. Le nombre d'hydroxyles contenus dans la molécule définit la *basicité* du corps. Ainsi, NaOH est une monobase, $Mg(OH)_2$ une dibase, etc.

Les noms des *acides* proviennent des éléments dont ils dérivent. Ainsi, H_2CrO_4 s'appelle acide chromique, H_3BO_3, acide borique, etc. Si l'élément forme deux acides, les adjectifs entrant dans les noms des acides diffèrent par leurs suffixes : celui de l'acide le plus oxygéné (état d'oxydation le plus élevé) se termine par le suffixe *ique*, celui de l'acide le moins oxygéné (état d'oxydation le moins élevé) par le suffixe *eux*. Exemple : H_2SO_4, acide sulfurique ; H_2SO_3, acide sulfureux ; H_3AsO_4, acide arsénique ; H_3AsO_3, acide arsénieux. etc. Bien que la plupart des acides contiennent l'oxygène (sont des oxoacides), il en existe qui en sont dépourvus. Les appellations de ces acides, composés binaires d'hydrogène, se terminent généralement par le suffixe *ure*. Par exemple, HCl, chlorure d'hydrogène ; H_2S sulfure d'hydrogène, etc.

Les molécules de tous les acides contiennent l'*hydrogène* et un *radical acide*. Dans la plupart des cas, on peut déterminer directement la valence de ce radical d'après le nombre d'atomes d'hydrogène que renferme l'acide. La valence de l'élément non métallique qui forme un acide non oxygéné apparaît quand on considère sa formule. Dans les oxoacides (ou acides oxygénés) on peut la trouver en tenant compte du fait que l'hydrogène y est presque toujours combiné à l'oxygène. D'après le nombre d'atomes d'hydrogène capables d'être remplacés par le métal on dit qu'on est en présence d'un monoacide, diacide, triacide, etc. C'est ainsi que le chlorure d'hydrogène est un monoacide, l'acide sulfurique un diacide, etc.

* Avec sa valence en chiffres romains placés entre parenthèses.

L'action d'une base sur un acide (*réaction de neutralisation*) aboutit à la formation d'un sel et de l'eau. Exemple:

$$Mg(OH)_2 + H_2SO_4 = MgSO_4 + 2H_2O$$

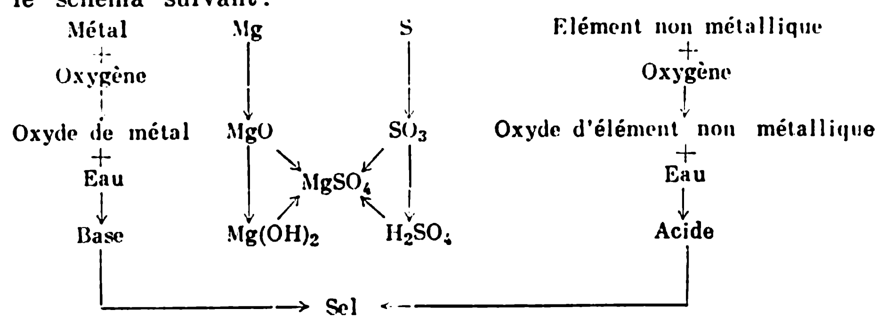
On voit que la molécule d'un sel contient un *métal* et un *radical acide*. En connaissant la valence de l'un et de l'autre, il est facile d'établir la formule du sel. En partant d'une formule déterminée et de la valence connue d'un des constituants, on peut déterminer la valence de l'autre.

La terminologie des sels dérive des acides et des métaux correspondants. Le nom du *constituant* dit *métallique* (ou *électropositif*) ne doit pas être modifié.

Si le *constituant électronégatif*, c'est-à-dire *non métallique*, du sel est monoatomique, on lui ajoute le suffixe *ure*. Exemple: NaCl, chlorure de sodium; FeS, sulfure de fer, etc. Si le constituant électronégatif est polyatomique, le sel doit être désigné par la terminaison *ate*. Exemple: KNO_3, nitrate de potassium; $MgSO_4$, sulfate de magnésium. La terminaison *ite* est parfois utilisée pour désigner un état d'oxydation inférieur. Exemple: Na_2SO_3, sulfite de sodium; $LiNO_2$, nitrite de lithium, etc.

Si pour la neutralisation de la base on a pris une quantité d'acide insuffisante, une partie des hydroxyles n'est pas substituée par les radicaux acides. Les sels formés dans ce cas, qui contiennent des groupements OH dans leurs molécules, s'appellent *hydroxysels* ou sels *basiques*. Exemple: $Al(OH)SO_4$, hydroxysulfate d'aluminium; $Bi(OH)_2NO_3$, dihydroxynitrate de bismuth, etc. Par contre, si la quantité de base est insuffisante, il peut se former des sels *acides* contenant des atomes d'hydrogène acide non substitué par le métal. Exemple: $NaHSO_4$, hydrogénosulfate de sodium; KH_2PO_4, dihydrogénophosphate de potassium, etc. Il est évident que les sels basiques ne peuvent se former qu'à partir des polybases, tandis que les sels acides ne peuvent dériver que des polyacides.

Tout ce qui vient d'être exposé sur les produits d'oxydation des métaux et des éléments non métalliques peut être illustré par le schéma suivant:



Ce schéma a été établi dès la fin du XVIIIe et le début du XIXe siècle. Il a permis d'élucider les rapports entre les différentes classes des corps et a joué un rôle important dans les progrès des théories chimiques. Cependant, à l'heure actuelle il ne représente que des cas *extrêmes* d'interactions des éléments avec l'oxygène et l'eau. Grâce aux progrès accomplis par les théories de la constitution des atomes et des molécules, on peut traiter les problèmes des métaux et des éléments non métalliques (anciennement appelés métalloïdes) d'une façon plus profonde et plus générale.

§ 6. Corps purs. Un problème capital qui se pose dans les différents travaux chimiques est celui de la *pureté* des corps. Si on établit, par exemple par analyse chimique, la composition d'un corps quelconque contenant des impuretés, on pourrait obtenir des résultats qui conduiraient à une formule erronée. Il est facile d'arriver de même à des conclusions erronées en étudiant la marche des réactions chimiques, et de se faire ainsi des idées fausses sur les propriétés des éléments qui y participent. Les exemples cités suffisent à montrer que les corps utilisés dans les travaux chimiques doivent présenter un degré de pureté suffisamment élevé.

On peut vérifier la pureté d'un corps en partant soit de la *composition*, soit des *propriétés* de ce corps. En pratique on utilise parallèlement les deux méthodes, car leurs résultats se complètent mutuellement.

En principe, le procédé le plus simple (mais pas toujours facile à réaliser) pour vérifier la pureté d'un corps d'après sa composition est l'analyse quantitative: une bonne coïncidence des teneurs p. cent en différents éléments avec celles qui ont été calculées d'après la formule moléculaire indique généralement que le corps étudié ne contient pas d'impuretés en quantités *notables*. Etant donné que toute analyse est toujours entachée d'erreurs, même les résultats les plus favorables ne permettent pas d'arguer de l'absence totale des impuretés. On arrive dans la plupart des cas à établir au préalable le caractère de ces impuretés en partant de la nature du composé contrôlé et de son mode de préparation. L'absence ou la présence (ainsi que les concentrations) de pareilles impuretés *déterminées* peuvent être établies par des tests spéciaux.

Le contrôle de la pureté des corps d'après leurs propriétés repose sur la *loi de la conservation des propriétés* (Proust, 1806). Cette loi s'énonce ainsi: les *propriétés d'un corps pur sont indépendantes de son origine et des traitements qu'il a subis antérieurement.*

Cette loi n'est strictement valable que pour les gaz et liquides, dans le cas des solides certaines propriétés peuvent se modifier en fonction des traitements subis. La loi de la conservation des propriétés ne doit être appliquée aux solides qu'avec une certaine réserve.

Parmi les différentes propriétés des corps celles qui se prêtent le mieux au contrôle de la pureté de ces derniers sont des propriétés qui peuvent être mesurées et exprimées par un nombre. Si on connaît les *constantes* d'un corps établies avec précision, la loi de la conservation des propriétés permet de conclure que n'importe quel autre échantillon de ce corps présentera des valeurs des constantes *identiques à condition qu'il soit suffisamment pur.* Pour cette raison, s'il s'agit de contrôler la pureté d'un corps, il faut déterminer certaines de ses constantes et comparer les résultats obtenus à ceux dont on dispose pour un échantillon pur *a priori.* On détermine le plus souvent les constantes suivantes: la densité, le point de fusion et le point d'ébullition.

La densité relative est le rapport de la masse par unité de volume du corps à la masse correspondante de l'eau prise à une température déterminée. Pour la trouver, on pèse un volume connu avec précision du corps étudié. Pour les gaz on exprime généralement les résultats en indiquant la masse d'un litre de corps rapportée à celle d'un litre d'air (dans les conditions normales), pour les liquides et les solides en rapportant la masse d'un centimètre cube de corps (à la température de l'expérience) à celle d'un centimètre cube d'eau prise à 4 °C.

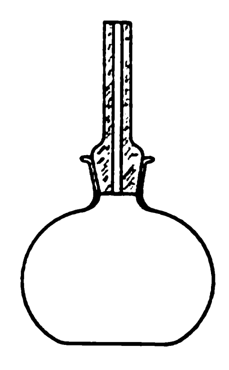


Fig. 11. Pycnomètre

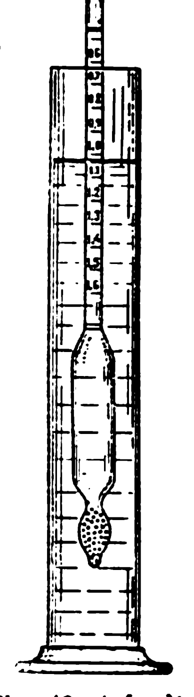


Fig. 12. Aréomètre

Pour peser un gaz, on peut se servir d'un récipient quelconque de volume connu avec précision. Pour déterminer la densité des liquides et des solides, on se sert généralement d'un récipient spécial dit *pycnomètre*. Ce dernier dans sa forme la plus simple (fig. 11) est un ballonnet muni d'un bouchon de verre

rodé avec tube capillaire intérieur (qui permet d'observer avec une meilleure précision la constance du volume lors du remplissage du pycnomètre). On trouve la capacité de cet appareil (le capillaire compris) en le pesant après remplissage d'eau.

La mesure pycnométrique de la densité d'un liquide se ramène à une simple pesée de ce dernier dans le pycnomètre. En connaissant la masse et le volume de celui-ci, il est aisé de trouver la densité cherchée du liquide. Dans le cas d'un solide on pèse d'abord le pycnomètre partiellement rempli de ce corps, ce qui permet de déterminer la masse de la prise. On ajoute ensuite dans le pycnomètre de l'eau (ou un autre liquide de densité connue ne réagissant pas avec le corps étudié) et on le pèse à nouveau. La différence entre les deux pesées donne le volume de la partie du pycnomètre non remplie de liquide, c'est-à-dire le volume de l'échantillon étudié. D'où on tire la densité cherchée.

Pour les mesures rapides, n'exigeant pas une très grande précision, des densités des liquides on utilise fréquemment un *aréomètre* ou un *densimètre* (fig. 12). C'est un flotteur en verre, gradué en densités. On effectue la lecture au point de la graduation qui affleure à la surface du liquide.

La température à laquelle un corps passe de l'état solide à l'état liquide ou inversement baisse notablement lorsque ce corps contient des impuretés. La détermination de la température sert donc d'un bon moyen pour le contrôle de la pureté de l'échantillon étudié.

Pratiquement, on peut emprunter deux voies en partant soit de l'état solide, soit de l'état liquide. Dans le premier cas, on détermine le point de *fusion* du corps étudié, dans le second, son point de *solidification* (congélation). Les résultats des deux mesures devant être identiques, le choix du procédé est dicté par les raisons de commodité. Généralement, il est plus commode de déterminer le point de fusion.

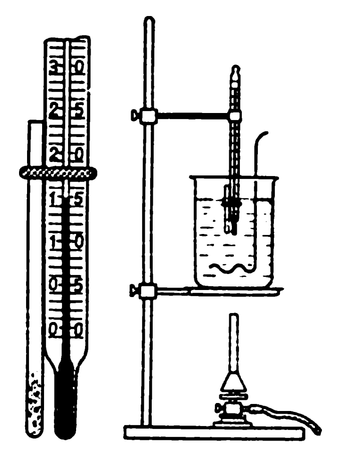


Fig. 13. Appareil pour détermination du point de fusion

Pour déterminer les points de fusion des corps relativement fusibles, on se sert souvent d'un appareil simple (fig. 13). On réduit le corps étudié en le triturant au mortier en poudre fine dont on remplit un tube capillaire de verre à parois minces scellé à un bout. On attache ce tube par une bague de caoutchouc à un thermomètre dont on plonge le réservoir dans un bécher contenant un liquide à point de fusion suffisamment élevé. On chauffe ensuite lentement (à petite flamme) ce bécher avec un bec Bunsen. Pendant cette opération on ne cesse d'agiter le liquide avec un agitateur annulaire et on observe l'état du corps dans le tube capillaire. Aussitôt que son contenu devient transparent, on lit la température. On obtient ainsi le point de fusion du corps étudié.

Bien que le *point d'ébullition* soit moins sensible à l'influence des impuretés que le point de fusion (de congélation), on s'en sert souvent pour contrôler la pureté des corps. Il est particulièrement com-

mode d'effectuer ce contrôle au cours de la purification des liquides par distillation (fig. 14). En effet, la température d'ébullition d'un liquide *pur* pendant la distillation doit rester constante. Par contre, la température d'ébullition des corps contenant des impuretés doit varier au cours de la distillation. De cette manière, on obtient simultanément deux critères de pureté: la valeur numérique proprement dite de la température d'ébullition et son degré d'invariabilité.

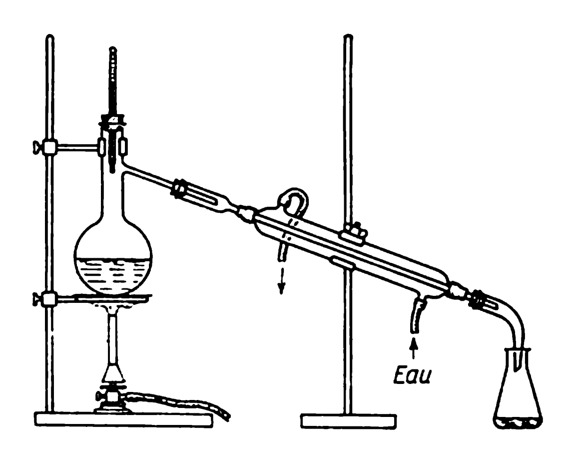


Fig. 14. Appareil de distillation des liquides

Le point d'ébullition étant fortement influencé par la pression ambiante (il s'abaisse avec celle-ci), il faut noter la pression au cours des mesures.

Lors du contrôle de la pureté des corps par détermination du point d'ébullition il faut tenir compte de l'existence éventuelle des mélanges *azéotropiques* de liquides, c'est-à-dire des mélanges dont la composition reste invariable au cours de l'ébullition. L'exemple le plus connu en est le mélange azéotropique d'alcool et d'eau (à 96 % d'alcool en volume). Les mélanges azéotropiques se distinguent des liquides purs en ce que les *variations* de pression modifient non seulement leurs points d'ébullition, mais encore leur *composition*.

Si un corps se comporte au cours d'un essai approprié comme un corps pur, cela ne signifie pas encore qu'il ne contient aucune impureté. En effet, chaque procédé de contrôle est caractérisé par une sensibilité déterminée vis-à-vis de chaque impureté. Les indications sur la pureté de l'échantillon étudié, obtenues par ce procédé, ne garantissent donc que le fait que la teneur en impuretés de cet échantillon est inférieure à une valeur limite, répondant à la sensibilité de la méthode de contrôle choisie.

Il découle de ce qui vient d'être dit qu'il n'existe pratiquement pas de corps absolument purs.

Les teneurs en impuretés de divers échantillons peuvent être d'ailleurs très différentes. Pour les produits commerciaux fournis par l'industrie chimique, on emploie des qualifications spéciales désignant leur degré de pureté. C'est ainsi qu'un produit contenant une quantité notable d'impuretés porte le nom de « technique ». A mesure que ce produit est purifié, on obtient successivement les qualifications commerciales: « pur », « pur pour analyse », « chimiquement pur » (norme soviétique officielle GOST). A titre d'exemple citons les conditions imposées en U.R.S.S. à l'acide sulfurique:

Impuretés tolérées (%)	Pur	Pur pour analyse	Chimiquement pur
Résidu non volatil (total)	0,01	0,002	0,001
Sélénium	0,001	0,0005	0,0002
Métaux lourds (Pb, etc.)	0,0005	0,0005	0,0002
Sels ammoniacaux	0,001	0,0003	0,0001
Chlorure d'hydrogène	0,0005	0,0002	0,0001
Acide nitrique	0,0005	0,0002	0,0001
Fer	0,0003	0,0001	0,00005
Arsenic	0,00001	0,000003	0,000003

Les produits chimiquement purs sont voisins de la limite de pureté à laquelle on peut porter un corps dans les conditions des fabrications industrielles. S'il est indispensable de pousser la purification (pour préparer des semi-conducteurs par exemple), on utilise des procédés spéciaux. Pour contrôler la pureté dans ces cas, on se sert d'une méthode ultra-sensible (notamment de l'analyse spectrale).

Le degré de pureté des matières initiales, requis pour l'exécution de certaines opérations, peut être extrêmement variable. Parfois il s'avère indispensable de parfaire même la purification des produits chimiquement purs. Quelquefois il suffit de disposer de produits « techniques ». Voilà pourquoi au point de vue *pratique* la pureté d'un corps est une notion très relative. Si on pense que chaque étape de purification d'un produit en élève considérablement le prix de revient, il faut éviter autant que possible d'utiliser des matières d'une qualification (au point de vue pureté) supérieure à celle qui est nécessaire pour mener à bien le travail imposé.

III

CONCEPTS FONDAMENTAUX DE LA STRUCTURE INTERNE DE LA MATIÈRE

§ 1. Réalité des atomes et des molécules. La position adoptée par tout chercheur à l'égard des études de la nature est définie par la voie philosophique qu'il suit soit en connaissance de cause, soit inconsciemment. Chaque renouveau au sein des systèmes philosophiques prépondérants entraîne des interprétations nouvelles des données expérimentales et un changement d'orientation même dans l'évolution de la science.

Les concepts idéalistes qui pénétrèrent dans les sciences naturelles à la fin du XIXe et au début du XXe siècle n'épargnèrent pas la chimie. Cette science subit l'influence de la philosophie «énergétique» développée par Wilhelm Ostwald, un des chimistes célèbres de cette époque. Sa conception de l'univers se fondait sur la notion abstraite d'énergie indépendante de la matière. La matière était traitée non pas comme une « réalité objective, existant indépendamment de la conscience humaine et réfléchie par celle-ci » (*Lénine*), mais seulement comme une *notion* sur la coexistence dans l'espace de la masse et du poids, un *coefficient* d'équations qui représentent les phénomènes naturels. Les éléments chimiques étaient considérés non pas comme des substances définies, mais comme des formes variées de l'énergie chimique. Il est clair que le concept de l'existence réelle des atomes et des molécules était non seulement étranger à l'esprit de la philosophie « énergétique », mais se trouvait en contradiction formelle avec ses principes fondamentaux.

Quoique les idées d'Ostwald eûssent été partagées par un grand nombre de savants de son époque, tous étaient loin d'admettre que l'existence des particules élémentaires fût, en principe, indémontrable. L'un des adversaires de ces théories fut Jean Perrin, à qui revient essentiellement le mérite d'avoir prouvé par des expériences directes l'existence réelle des atomes et des molécules. La voie à ses recherches (1908) fut ouverte par la *théorie cinétique des gaz.* Cette théorie prévoit que seule une très faible fraction (un dix-millionième environ dans les conditions ordinaires) du volume total d'un gaz est occupée par les molécules, qui sont animées continuellement d'un mouvement désordonné. Chaque molécule entre en collision plusieurs milliards de fois par seconde avec d'autres

molécules. Aussi la longueur de son libre parcours ne se chiffre-t-elle dans les conditions ordinaires que par quelques dizaines de millimicrons. La fig. 15 représente la trajectoire schématique (fortement agrandie) d'une molécule de gaz conformément aux données de la théorie cinétique.

En percutant un obstacle, les molécules exercent sur lui un effet qui se traduit par la pression résultante de tous les chocs moléculaires. Il est évident que la pression exercée sera d'autant plus

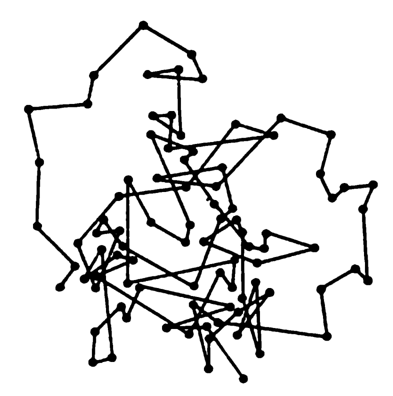


Fig. 15. Trajectoire schématique d'une molécule de gaz

grande que le nombre de chocs par unité de temps sera plus élevé et que l'intensité de chacun sera plus importante. L'une des conclusions essentielles de la théorie cinétique était qu'à une température donnée l'énergie cinétique moyenne des molécules est indépendante de leur nature. Autrement dit, lorsque la masse des molécules varie, leurs vitesses se modifient de façon que l'énergie cinétique moyenne reste constante. Il s'ensuit que la pression ne doit dépendre que du *nombre* de molécules (par unité de volume).

Dans l'air, au niveau du sol, une aire de 1 cm^2 reçoit 10^{22} chocs de molécules par seconde. Or, on sait qu'à mesure qu'on s'éloigne de la surface du sol, la pression atmosphérique diminue. Il en découle que la concentration des molécules dans une couche gazeuse donnée décroît à mesure qu'augmente l'altitude à laquelle cette couche est située. La théorie cinétique permet de calculer les variations de concentration en altitude pour les particules de masse quelconque.

Si on réussissait à démontrer la justesse des calculs de la théorie cinétique par des expériences tenant compte du comportement de *chaque* particule *individuelle*, on confirmerait par là les concepts moléculaires et atomiques. Or, c'est justement là que résidait la principale difficulté, vu les dimensions infimes des molécules.

J. Perrin a surmonté cette difficulté en recourant à des particules de plus grandes dimensions. Par un travail méticuleux il a réussi à obtenir systématiquement à partir des gommes des globules ayant à peu près le même rayon, de l'ordre de quelques dizaines de micron. Ces particules sont parfaitement visibles au microscope. En connaissant leur rayon et leur densité, il est aisé de calculer la masse de chaque globule. Agitées dans l'eau (ou dans tout autre liquide) contenue dans un petit récipient en verre, les particules se répartissent uniformément au sein du liquide. Mais, après décantation, il s'établit une distribution déterminée des particules en hauteur (fig. 16).

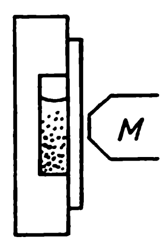


Fig. 16. Schéma de l'expérience de J. Perrin

En dénombrant au microscope (*M*) les particules par unité de volume aux différentes hauteurs, on peut vérifier si les résultats s'accordent avec la théorie cinétique.

Le dénombrement des particules aux différentes hauteurs s'effectuait dans un champ visuel très étroit, et on faisait la moyenne d'un grand nombre de mesures isolées. C'est ainsi que dans l'une des expériences avec des globules de gomme-gutte de 0,2 μ de rayon les lectures étaient opérées à 5 ; 35 ; 65 et 95 μ au-dessus du fond de la chambre. La théorie indique que les nombres de particules à ces distances devaient être entre eux comme 100 : 48 : 23 : 11. Au cours de l'expérience on a fait le décompte de 13 000 globules et on a trouvé que leurs nombres en hauteur étaient entre eux dans les rapports de 100 : 47 : 23 : 12.

Les résultats expérimentaux de J. Perrin (aussi bien pour la répartition des particules en hauteur que dans la vérification d'autres conséquences de cette théorie) s'accordaient remarquablement avec la théorie. Il devint impossible dès lors de contredire la réalité des molécules. Wilhelm Ostwald fut obligé de reconnaître que l'« hypothèse atomistique a été élevée au niveau d'une théorie scientifiquement fondée ». Ainsi, dès 1910 les concepts moléculaires et atomistiques ont été universellement admis. Bien avant, au cours de la seconde moitié du XIXe siècle on avait déjà tenté d'évaluer la masse absolue ainsi que les dimensions des atomes et des molécules.

Quoique la pesée d'une molécule isolée fût une chose évidemment impossible, la théorie ouvrait une autre voie: il fallait trouver les moyens pour déterminer d'une façon quelconque le nombre de molécules dans une molécule-gramme (ou d'atomes dans un atome-gramme), c'est-à-dire le *nombre d'Avogadro* (N). Bien que dénombrer directement les molécules soit une opération aussi irréalisable que leur pesée, le nombre d'Avogadro entre dans les équations de plusieurs chapitres de la physique. Partant de ces équations, on peut le calculer. Il est évident que si les résultats de calculs effectués par plusieurs méthodes indépendantes s'accordent, cela confirmerait l'exactitude de la valeur trouvée.

Résultats des mesures du nombre d'Avogradro

Procédé	$N \cdot 10^{-23}$	Procédé	$N \cdot 10^{-23}$
Bleu du ciel	6,04	Phénomènes radioactifs	6,04
Théorie du rayonnement	6,05	Structure des raies spectrales	6,08
Répartition des particules en hauteur	6,05	Structure des cristaux	6,04
Charges électriques des particules	6,02	Tension superficielle des solutions	6,00

Le tableau ci-dessus montre que toutes les valeurs indiquées, malgré la diversité des procédés employés, sont très voisines. A l'heure actuelle, on adopte pour le nombre d'Avogadro la valeur de $6{,}02 \cdot 10^{23}$. On peut se faire une idée de ce nombre de la façon suivante: si toute la population du globe (3 milliards d'individus) se mettait à dénombrer les molécules contenues dans une molécule-gramme, le calcul ininterrompu effectué par chacun à la cadence d'une molécule par seconde demanderait plus de 6 millions d'années.

En connaissant le nombre d'Avogadro, il est aisé de trouver la *masse absolue* de la particule de chaque corps. En effet, la masse en grammes de l'unité des masses atomiques et moléculaires est égale à $1/N$, c'est-à-dire $1{,}66 \cdot 10^{-24}$ g. En multipliant cette grandeur (dite *avo-gramme*) par la masse atomique ou moléculaire correspondante, on obtient la masse absolue de la particule considérée. Ainsi, l'atome d'hydrogène (masse atomique 1,008) a une masse de $1{,}67 \cdot 10^{-24}$ g. Cette masse se rapporte à celle d'un plomb de chasse comme la masse d'un homme se rapporte à celle de tout le globe terrestre.

En utilisant le nombre d'Avogadro, on peut évaluer également les dimensions des atomes (et molécules) isolés. C'est ainsi que la masse atomique du sodium est égale à 23,0, sa densité relative à 0,97. Le volume occupé par un atome-gramme de sodium (son

volume atomique) est donc 23 : 0,97 = 23,7 cm^3. Etant donné qu'un atome-gramme contient $6{,}02 \cdot 10^{23}$ atomes, la part de chacun dans ce volume est de $23{,}7/6{,}02 \cdot 10^{23} = 3{,}9 \cdot 10^{-23}$ cm^3 = 39 $Å^3$, ce qui correspond à un cube de 3,4 Å de côté.

En réalité, il serait plus correct de considérer les atomes non pas comme des cubes, mais comme des sphères. La détermination du rayon atomique de Na par des méthodes plus précises donne 1,86 Å. Les rayons d'autres atomes sont également des grandeurs de l'ordre de quelques angströms.

§ 2. Complexité de la structure atomique. Jusqu'à la fin du siècle dernier la physique et la chimie n'avaient que relativement peu de contacts. Ce n'est qu'au XXe siècle que les frontières nettes entre ces deux sciences se sont effacées. Le domaine intermédiaire a été occupé par deux disciplines nouvelles: la chimie physique et la physique chimique.

Bien que les débuts de la chimie physique datent de Lomonossov (1752), cette science ne s'est largement développée qu'à la fin du XIXe siècle. Elle s'attache à appliquer les procédés théoriques et expérimentaux de la physique à des problèmes communs de chimie. La physique chimique née vers le XXe siècle étudie la structure interne des atomes et des molécules, ainsi que les modifications de leur structure au cours des réactions chimiques.

Les atomes « ne sont pas indivisibles par leur nature, ils ne le sont que pour les moyens qui nous sont accessibles et ils ne se conservent que dans les phénomènes chimiques connus actuellement ; ils pourront toutefois être scindés au cours des processus nouveaux qui seront découverts plus tard ». Cette prévision de Boutlérov (1886) n'a été ni comprise, ni adoptée par ses contemporains. Sans parler de l'influence de la philosophie « énergétique », même les savants qui soutenaient fermement l'atomistique considéraient les atomes comme des particules ultimes, indivisibles dans toutes conditions. Ce furent ces idées qui retardèrent de plusieurs années l'interprétation correcte de l'importante découverte que Becquerel fit en 1896.

On savait déjà qu'une fois irradiés, certains corps continuaient pendant un certain temps à émettre spontanément de la lumière. Ce phénomène s'appelle phosphorescence. On peut l'étudier en observant les effets exercés par les substances phosphorescentes sur les plaques photographiques. Au cours des recherches de ce genre portant sur différents corps Becquerel remarqua que l'un des échantillons qui contenait de l'uranium provoquait le noircissement d'une plaque photographique sans avoir été irradié au préalable. Intéressée par ces expériences Marie Sklodowska-Curie les poursuivit et constata que l'action exercée sur une plaque photographi-

que par les minerais de l'uranium était plus forte que celle de l'oxyde pur de ce métal, bien que la concentration de l'uranium dans l'oxyde fût plus élevée. Cette constatation la fit penser que les minerais uranifères contenaient un élément inconnu, plus actif que l'uranium même. Après un travail méticuleux Marie et Pierre Curie sont parvenus, en 1898, à isoler du minerai uranifère deux éléments nouveaux: le polonium et le radium. Il se trouva que ces deux corps impressionnaient une plaque photographique bien plus fortement que l'uranium.

Ce phénomène qui a été principalement étudié par la suite sur les composés du radium a reçu le nom de *radioactivité*. L'expérience

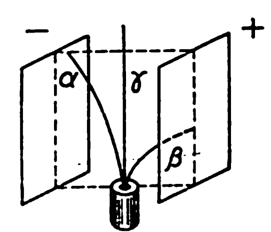


Fig. 17. Décomposition d'un rayonnement radioactif dans un champ électrique

a montré que l'activité de la préparation dépendait uniquement de sa teneur en radium et qu'elle était absolument indépendante de la nature du composé du radium. L'activité de la préparation ne dépendait pas non plus des facteurs extérieurs: l'apport de chaleur ou le refroidissement, l'action de la lumière, de l'électricité n'exerçaient sur elle aucune influence tant soit peu tangible. Tous ces faits ont conduit à une hypothèse qui contredisait radicalement les théories établies. On supposa que les phénomènes de la radioactivité étaient provoqués par la *désintégration spontanée des atomes* du radium et d'autres éléments radioactifs. Ainsi fut posé le problème de la structure interne de l'atome.

Les études du rayonnement radioactif ont révélé sa nature complexe. Si on place une préparation radioactive (renfermée dans une capsule de plomb absorbant son rayonnement et munie d'un orifice à la partie supérieure) à l'intérieur d'un champ électrique, ce rayonnement se décompose en trois composantes: les rayons alpha (α), les rayons bêta (β) et les rayons gamma (γ) (fig. 17). Les premiers dévient vers le pôle négatif, ils sont constitués d'un flux de particules de masse relativement élevée, chargées d'électricité positive. Les seconds sont plus fortement déviés vers le pôle positif; ils se composent de particules de très petite masse, char-

gées d'électricité négative. Enfin, les rayons gamma sont analogues aux rayons lumineux, mais de longueurs d'onde beaucoup plus courtes.

Le champ magnétique scinde le rayonnement radioactif d'une façon analogue (fig. 18). Les rayons des trois genres impressionnent les plaques photographiques, provoquent la luminescence de certains corps, etc.

Bien avant la découverte de la radioactivité on savait que la surface des métaux portés à l'incandescence (ou irradiés par les rayons ultraviolets) émettait de l'électricité négative. La nature

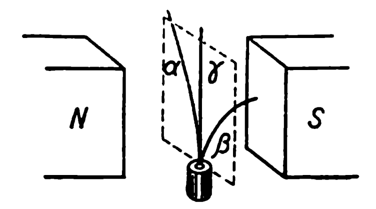


Fig. 18. Décomposition d'un rayonnement radioactif dans un champ magnétique

Fig. 19. Appareil pour l'étude des rayons cathodiques (schéma)

de cette électricité a été élucidée par les expériences sur les rayons dits *cathodiques* qui naissent lorsqu'on fait passer des décharges électriques dans une atmosphère très raréfiée.

La fig. 19 représente le schéma d'un appareil destiné à l'étude des rayons cathodiques. Dans une ampoule de verre à l'intérieur de laquelle on a fait le vide sont scellées l'anode A et la cathode C. Lorsqu'on fait passer entre celles-ci une décharge, la cathode émet des rayons qui traversent partiellement un orifice étroit pratiqué dans l'anode et longent ensuite deux lames métalliques E pour tomber finalement dans le ballon M où ils peuvent être détectés par photographie ou tout autre moyen d'enregistrement. Si on crée un champ électrique entre les lames E, les rayons dévient vers la lame chargée positivement. Cela montre que ces rayons sont chargés négativement. En modifiant les conditions de l'expérience (l'intensité du champ, etc.), on peut étudier les différentes propriétés de ces rayons.

Les expériences de ce genre ont permis d'établir que les rayons cathodiques sont constitués d'un flux de particules chargées d'électricité négative et possédant une masse extrêmement faible. Ce résultat a été confirmé par des recherches ultérieures. On a d'ailleurs trouvé que les particules émises par des métaux chauffés ou soumis à l'action de la lumière, ainsi que les particules des rayons cathodiques et des rayons β étaient identiques. Ces particules ont reçu le nom d'*électrons*.

Avant les recherches sur les rayons cathodiques les physiciens étaient d'avis que la quantité d'électricité pouvait varier de façon continue. Après ces recherches on commença à pencher vers l'avis contraire. Dès la fin du XIXe siècle on a réussi à évaluer d'une façon à peu près correcte la quantité d'électricité minimale possible. Cette charge minimale, l'« atome d'électricité », correspond à la charge d'un électron. Elle est égale à $4{,}80 \cdot 10^{-10}$ unité électrostatique absolue *. La conception de la nature atomique de l'électricité aux termes de laquelle chaque charge électrique serait un multiple entier de la charge d'un électron (e) avec le signe + ou — est universellement adoptée à l'heure actuelle.

Les expériences sur le chauffage et l'irradiation des métaux montrent que les constituants les plus faciles à expulser de la structure atomique sont les électrons. Ces derniers portent une charge négative, alors que l'atome dans son ensemble est neutre; il s'ensuit qu'au sein de l'atome la charge négative doit être compensée par une charge positive.

Le premier modèle atomique fut proposé par J. J. Thomson (1904). Il supposait qu'une charge positive diffuse était uniformément répartie dans l'ensemble du volume de l'atome et neutralisée par des électrons noyés dans cette « mer d'électricité positive ». Ce modèle ne put être étudié en détail, car il fut réfuté par les travaux de Rutherford.

Les recherches de ce savant ont porté sur les particules α. La masse de chacune d'elles est égale à 4 unités de masse atomique (alors que la masse d'un électron ne s'élève qu'à $^1/_{1820}$ de cette unité). Leur charge est positive et égale, en valeur absolue, au double de la charge d'un électron. Au cours de la désintégration radioactive de l'atome, les particules α sont expulsées à une grande vitesse initiale.

L'expérience est représentée schématiquement fig. 20. Un pinceau de particules α était dirigé sur un mince feuillet métalliqie (M). On pouvait observer le comportement ultérieur de ces particules en déplaçant sur l'arc (A) le dispositif (D) destiné à enregistrer les particules α. On a trouvé que la plupart des particules α traversaient le feuillet sans déviation, qu'une partie déviait d'angles variés et qu'une partie infime (environ une particule sur 10 000) rebondissait en retournant presqu'au point de départ.

Les résultats de ces expériences, notamment les rebondissements des particules, ne pouvaient être interprétés en partant du modèle de Thomson.

---

* On entend par *unité électrostatique absolue* une charge qui, à la distance de 1 cm et sous vide, agit sur une charge égale avec la force de 1 dyne (approximativement égale au poids de 1 mg).

En effet, une particule α animée d'une grande vitesse, possédant une masse relativement importante avec une double charge positive, ne peut être brutalement rejetée en arrière qu'au cas où elle rencontrerait sur son chemin un obstacle présentant une grande charge positive, concentrée en un point. Une charge distribuée dans l'ensemble du volume de l'atome est incapable de provoquer de telles déviations.

En passant, d'autre part, à travers le feuillet métallique, chaque particule α doit traverser une multitude d'atomes, or les rebondissements brusques ne s'observent que très rarement. Cela laisse

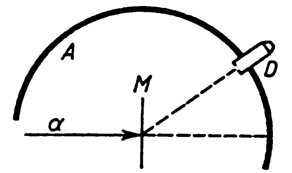


Fig. 20. Schéma de l'expérience de Rutherford

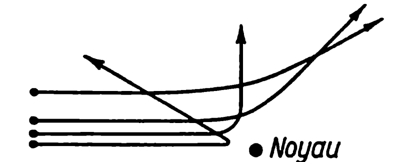


Fig. 21. Déviation d'une particule α par le noyau

supposer que l'espace à l'intérieur d'un atome n'est pas entièrement chargé d'électricité positive. A la lumière des expériences de Rutherford le volume d'une partie positivement chargée de l'atome (de son « noyau ») s'évalue comme suit.

Supposons que l'atome ait été agrandi jusqu'aux dimensions d'une sphère de 10 m de diamètre. Le noyau aurait dans ce cas les dimensions d'une tête d'épingle. C'est bien pour cette raison que l'immense majorité des particules α ne dévient pas de leurs trajectoires rectilignes bien que chacune traverse des milliers d'atomes.

Seules sont déviées les particules α qui passent à une distance suffisamment petite du noyau d'un des atomes qu'elles rencontrent sur leur chemin (fig. 21). Dans ce cas, ne rebondissent que les particules α qui percutent directement le noyau. C'est le calcul du nombre relatif de ces rebondissements qui a permis d'évaluer les dimensions du noyau.

Cependant, les expériences avec les particules α ont fourni d'autres renseignements permettant d'évaluer approximativement la charge nucléaire positive de différents atomes. En effet, les déviations des particules α doivent être d'autant plus accentuées que la charge positive du noyau est élevée. Les résultats des calculs ont montré que cette charge est égale au produit de la charge électrique minimale (e) par le nombre approximativement égal à la moitié de la masse atomique de l'élément considéré.

En se fondant sur ses recherches, Rutherford proposa en 1911 un modèle « planétaire » nouveau dans lequel l'atome était constitué à l'image du système solaire. Au centre se trouvait un noyau de très faibles dimensions chargé d'électricité positive et renfermant pratiquement toute la masse de l'atome. Autour du noyau étaient disposés les électrons dont le nombre dépendait de la grandeur de la charge positive du noyau. Toutefois, un tel système ne pouvait être stable que si les électrons gravitaient autour du noyau, sinon ils

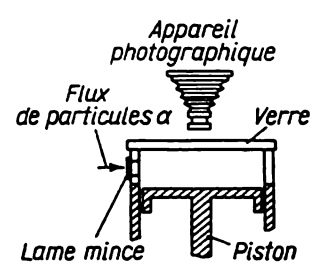


Fig. 22. Schéma d'une chambre à détente

tomberaient sur ce dernier. Il en découlait que les électrons devaient effectuer autour du noyau à peu près le même mouvement que les planètes autour du Soleil.

Le bien-fondé du modèle planétaire de l'atome fut bientôt confirmé par de nouvelles expériences sur les particules α et β dont on apprit à observer et à photographier les trajectoires grâce au procédé de la chambre à détente imaginée par Wilson (1911). Ce procédé repose sur le fait suivant: lorsqu'on refroidit l'air saturé en vapeur d'eau, les gouttelettes de brouillard se forment presque exclusivement autour des particules d'impuretés, de celles surtout qui portent une charge électrique. La chambre de Wilson (fig. 22) est munie de parois de verre au-dessus et, partiellement, sur les faces latérales. Au-dessous elle comporte un piston dont le mouvement descendant provoque le refroidissement de l'air humide (contenu dans la chambre) sous l'effet de la détente. Si avant l'expérience l'air était soigneusement dépoussiéré, la formation de brouillard ne serait pas observée. Il en va autrement lorsque la chambre est traversée par les particules α ou β qui expulsent les électrons des molécules-cibles et créent de ce fait une multitude de particules chargées. Il se forme immédiatement autour de celles-ci des gouttelettes de brouillard qui marquent d'une façon apparente toute la trajectoire, suivie par une particule α ou β. Après avoir expulsé un électron d'une molécule, une lourde particule α suit sans dévier sa trajectoire primitive, la déviation n'est notable

que lorsqu'elle passe au voisinage d'un noyau atomique. Par contre, lorsqu'une particule β légère expulse un électron, sa trajectoire varie (surtout si sa vitesse diminue). La fig. 23 représente une photographie prise avec une chambre de Wilson des trajectoires des particules α et β en fin de parcours. La fig. 24 montre les trajectoires de deux particules α. La trajectoire ordinaire est linéaire. Elle prend fin lorsque la vitesse de la particule α tombe au point que celle-ci cesse d'expulser les électrons des molécules-cibles. Une trajectoire analogue à celle qui est représentée en haut se rencontre



Fig. 23. Trajectoires des particules α et β en fin de parcours

Fig. 24. Trajectoires de deux particules α

sur les photographies très rarement. La première incurvation est due au voisinage d'un noyau atomique, la seconde à un choc contre un autre noyau.

Les calculs effectués à base des enregistrements de ce genre ont montré qu'une particule β traverse en moyenne 10 000 atomes avant d'expulser un électron, tandis qu'une particule α passe à travers 500 000 atomes sans s'approcher plus de deux ou de trois fois d'un noyau au point de subir une déviation notable. Tout cela indique d'une façon probante que les noyaux et les électrons remplissent une partie infime de l'espace occupé par un atome; le volume réel des noyaux atomiques constituant le corps humain ne se monte qu'à un millionième de millimètre cube.

§ 3. **Modèles atomiques.** Le modèle planétaire a marqué une étape nouvelle dans l'étude de la structure interne des atomes. Cependant, de prime abord, ce modèle n'a pu être précisé, car on ne connaissait ni le nombre, ni la disposition des électrons dans les atomes des éléments.

Le premier problème a été résolu grâce aux *rayons X*.

En 1895, Rœntgen, qui étudiait les rayons cathodiques, remarqua que les points d'impact du faisceau d'électrons sur le tube électronique émettaient un rayonnement d'un type nouveau qui

traversait aisément le verre, le bois, etc., tout en étant sensiblement absorbé par la plupart des métaux.

L'analyse des rayons X montra qu'ils obéissent aux mêmes lois que les vibrations électromagnétiques, analogues à la lumière ordinaire, mais qu'ils sont caractérisés par des longueurs d'onde beaucoup plus courtes (0,05 à 20 Å). Dans le spectre électromagnétique (fig. 25) les rayons X occupent une place intermédiaire entre les

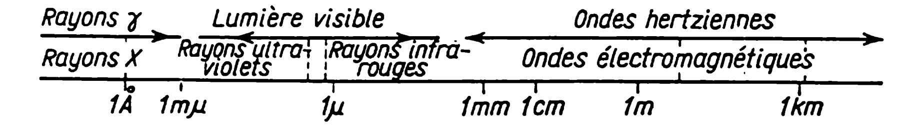


Fig. 25. Spectre électromagnétique

rayons ultraviolets et les rayons γ du radium, en empiétant partiellement sur ces derniers. Grâce à leur grand pouvoir pénétrant, les rayons X trouvent de vastes applications en médecine, car ils permettent (par examen direct ou par photographie) de déceler les



Fig. 26. Radiographie d'une main

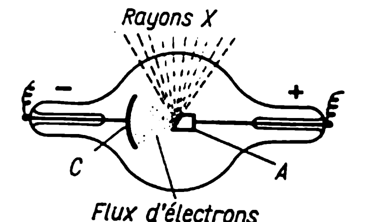


Fig. 27. Tube à rayons X (schéma)

fractures d'os, les tumeurs, etc., dans un organisme vivant. La fig. 26 représente, à titre d'exemple, la radiographie d'une main. Les rayons très « durs » (c'est-à-dire de très courte longueur d'onde) sont employés pour le contrôle des pièces de fonderie afin d'y déceler des cavités internes (« soufflures »).

Les rayons X sont provoqués par l'impact d'électrons rapides sur les atomes des éléments constituant le verre. On pourrait comparer *grosso modo* ce phénomène au choc d'une pierre contre un plan d'eau calme. Ce choc provoque la formation des ondes à la surface de l'eau. Pour une masse, une vitesse et des dimensions de la pierre données, le caractère des ondes dépend des propriétés du liquide. Il varie notamment si on remplace l'eau par l'huile. D'une façon analogue, pour une vitesse donnée de l'électron, la caractéristique

des rayons X, leur longueur d'onde, variera suivant la nature de l'atome que percutera l'électron.

Le verre étant constitué de plusieurs éléments, le rayonnement obtenu se compose de vibrations de longueurs d'onde variées offrant ainsi de gros inconvénients pour son utilisation. Pour y pallier, le tube à rayons X (fig. 27) est doté en face de la cathode C d'une anode A faite d'un corps simple. En percutant sa surface homogène, le faisceau d'électrons provoque une émission de rayons X qui sont caractérisés par une longueur d'onde *déterminée*.

En 1912, Moseley entreprit l'étude systématique de la longueur d'onde des rayons X obtenus à partir d'anodes en différents éléments chimiques. Il a trouvé que la longueur d'onde variait d'une façon assez régulière comme le montre la fig. 28. En dépouillant les résultats de ses mesures, Moseley établit que la racine carrée des inverses de la longueur d'onde était fonction linéaire du numéro (ou du nombre) atomique, c'est-à-dire du numéro d'ordre de l'élément dans la classification périodique (fig. 29).

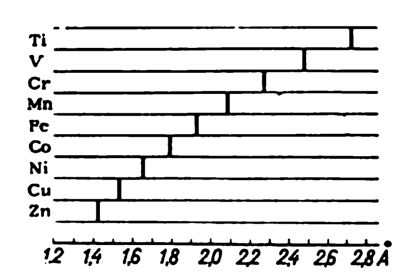


Fig. 28. Longueurs d'onde des rayons X émis par les éléments de Ti à Zn

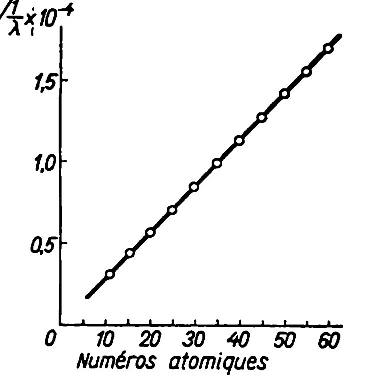


Fig. 29. Relation entre la longueur d'onde λ des rayons X et le numéro atomique de l'élément

Théoriquement, il fallait s'attendre à ce que la longueur d'onde soit d'autant plus petite (ou son inverse d'autant plus grand) que la charge du noyau atomique est plus élevée. Les résultats des expériences de Rutherford montraient que la charge du noyau (en unités électrostatiques) était approximativement égale à la moitié de la masse atomique. Or, le numéro d'ordre des atomes de masse modérée est approximativement égal à la moitié de leur masse atomique. L'ensemble de ces faits indiquait, en toute évidence, que la *charge positive du noyau est numériquement égale au numéro d'ordre de l'élément dans la classification périodique.*

Ainsi, chaque noyau atomique possède les caractéristiques essentielles suivantes: la *charge* (Z) et la *masse* (A). A l'heure actuelle, il est universellement admis que les unités structurales de tous les noyaux atomiques (les *nucléons*) sont deux particules plus simples, de masse approximativement égale, très voisine de l'unité des masses atomiques. L'une de ces particules est le *proton* (p) qui porte l'unité de charge positive, tandis que l'autre, le *neutron* (n), est neutre au point de vue électrique. La structure de tout noyau atomique peut être exprimée par une formule simple $Zp + (A - Z)n$. Par exemple, le noyau de l'atome de fluor ($Z = 9$, $A = 19$) se compose de 9 protons et de 10 neutrons.

Les noyaux d'atomes de la plupart des éléments chimiques, à nombre de protons (Z) égal, peuvent différer légèrement par le nombre de neutrons ($A - Z$). C'est ainsi que les noyaux des atomes de carbone contiennent toujours 6 protons, mais le nombre de neutrons est 6 ou 7. Pour cette raison, il existe dans la nature des atomes de carbone soit à nombre de masse 12 (^{12}C en abrégé), soit à nombre de masse 13 (^{13}C). *De tels atomes d'un même élément caractérisés par des nombres de masse différents* (c'est-à-dire par des masses arrondies au nombre entier le plus proche en unités de masses atomiques) portent le nom d'*isotopes* de l'élément considéré. Le carbone ordinaire, ayant une masse atomique 12,01115, est un mélange naturel de ^{12}C (environ 98,9 %) et de ^{13}C (environ 1,1 %). Etant donné que les propriétés chimiques des isotopes sont, dans l'immense majorité des cas, pratiquement identiques, la composition de leur mélange naturel reste généralement invariable aux cours des réactions.

L'atome étant neutre, le *nombre d'électrons* qui entrent dans sa constitution est égal à la charge du noyau, c'est-à-dire au numéro d'ordre (numéro atomique) de l'élément considéré. L'établissement de ce nombre (Z) a permis d'ébaucher les *modèles atomiques.*

Sous sa forme générale, ce problème a été résolu par Bohr dès 1913. Toutefois, pour les chimistes ce sont les modèles élaborés par Kossel en 1916 qui offrent le plus d'intérêt. Bien que pour l'établissement de ces modèles on ait pris en compte plusieurs propriétés des atomes, ici on peut se borner à la partie chimique des raisonnements.

Quand on passe des atomes légers à des atomes lourds, les charges de leurs noyaux augmentent de façon continue. Or, les propriétés chimiques des éléments varient dans ce cas périodiquement (I, § 5). Il s'ensuit que les propriétés chimiques sont définies dans une moindre mesure par le nombre total des électrons dans l'atome que par leur *disposition relative.*

Mais s'il en est ainsi, cela signifie qu'en partant des propriétés chimiques on peut obtenir des indications sur la disposition des

électrons de l'atome. Il faut s'attendre, notamment, à une certaine périodicité de ses variations lorsque les charges des noyaux s'accroissent graduellement.

On sait que dans des conditions déterminées la molécule de chlorure de sodium peut se décomposer en sodium et en chlore de sorte que le premier soit chargé d'électricité positive et le second d'électricité négative. L'étude de ces particules montre que la charge de chacune d'elles est numériquement égale à celle d'un électron. Il est naturel d'expliquer l'origine des deux charges par le transfert d'un électron de l'atome de sodium à l'atome de chlore. Or, dans le chlorure de sodium le sodium et le chlore sont monovalents.

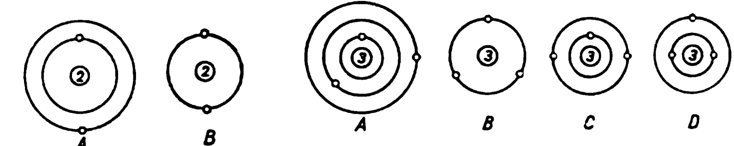


Fig. 30. Modèles possibles de l'atome d'hélium

Fig. 31. Modèles possibles de l'atome de lithium

Il s'ensuit qu'une valence correspond au transfert d'un électron. S'il en est ainsi, il faut escompter que, dans le cas du calcium, élément divalent, il y aura transfert de deux électrons. En effet, l'expérience montre que la particule de calcium obtenue dans les mêmes conditions porte deux charges positives. Dans d'autres cas, la valence des éléments est aussi égale au nombre d'électrons cédés. De tels électrons, échangés le plus facilement et qui sont dits *électrons de valence*, sont les plus éloignés du noyau positivement chargé de l'atome.

Relevons enfin les considérations sur les propriétés des gaz inertes: le fait que les éléments de ce groupe ne participent pas aux réactions chimiques témoigne de la stabilité particulière de leurs structures électroniques.

La création du modèle le plus simple de l'atome d'hydrogène ne présente pas de difficultés: un électron gravite dans cet atome autour d'un noyau portant une charge positive appelé *proton*. Deux modèles différents (fig. 30) pourraient représenter l'hélium, élément suivant: les deux électrons de son atome peuvent décrire des orbites disposées soit à des distances différentes du noyau (*A*), soit à une même distance (*B*), ce que l'on a schématiquement représenté en les plaçant sur une même circonférence. Pour choisir entre ces modèles, on peut faire appel aux propriétés chimiques de l'hélium. Si le modèle *A* était exact, la liaison retenant l'électron externe dans l'atome d'hélium ne serait pas plus forte que dans

l'hydrogène. Il s'ensuivrait que l'hélium devrait ressembler à l'hydrogène. Or, c'est un corps chimiquement inerte. Cela prouve que ses deux électrons se trouvent dans des conditions identiques et qu'ils sont très fortement unis au noyau. On est ainsi amené à choisir le modèle *B*.

L'élément suivant, le lithium, possède trois électrons. Pour son atome il est possible d'imaginer quatre modèles différents (fig. 31). Le lithium est un métal dont les propriétés chimiques sont analogues à celles du sodium et qui dans toutes ses combinaisons se présente comme monovalent. Il est évident que c'est le modèle *D* qui répond le mieux à ces propriétés. Fait essentiel : on retrouve dans ce modèle la configuration stable de l'hélium, à deux électrons dans la *première* couche, près du noyau.

L'élément portant le numéro atomique 4, le béryllium (connu dans la littérature chimique française comme glucinium), est toujours divalent. Cela montre que dans son atome deux électrons seulement sont des électrons de valence et qu'ils sont disposés de façon analogue. On retrouve donc chez le béryllium le couple d'électrons stable comme chez l'hélium, les deux autres électrons se trouvant dans la couche suivante.

L'élément n° 5, le bore, est trivalent. Le modèle de son atome est analogue à celui du béryllium à cette différence près que la deuxième couche comptée à partir du noyau contient 3 électrons.

L'élément n° 6, le carbone, est tétravalent, c'est-à-dire que deux de ses électrons se trouvent dans la première couche et quatre dans la seconde. La tendance générale du développement des structures atomiques apparaît déjà dans ce qui précède : la première couche contenant le couple d'électrons de l'hélium, la seconde se peuple progressivement d'électrons. La seconde couche va évidemment se compléter jusqu'à ce que son nombre d'électrons corresponde à sa stabilité maximale. Or, dans ce cas, on doit parvenir à un atome de gaz inerte. En considérant les éléments venant à la suite du carbone, on trouve que l'azote $(2 + 5)$, l'oxygène $(2 + 6)$ et le fluor $(2 + 7)$ sont chimiquement actifs. Seul l'élément n° 10, le néon, avec sa structure $(2 + 8)$ se trouve être un gaz inactif. On peut en conclure que la *seconde* couche d'électrons devient stable à 8 électrons.

En continuant cet examen des modèles, nous trouvons que l'élément n° 11, le sodium, est monovalent, le magnésium divalent, etc. Comme la deuxième couche d'électrons s'est complétée dans le cas du néon, les électrons de valence de ces éléments se disposent dans la *troisième* couche. Les modèles électroniques pour les éléments situés entre le néon et l'argon sont représentés fig. 32.

Etant donné qu'utiliser des modèles d'atomes complets pour exprimer les structures des combinaisons chimiques serait difficile, on se sert d'un mode de représentation simplifié, en n'indiquant que le nombre d'électrons de la couche *externe*:

:N̈e: Na Ṁg Ȧl S̈i P̈· S̈: ·C̈l: :Är:

Les modèles d'atomes indiqués ne reflètent leur structure que d'une manière très schématique. Cependant, la première étape

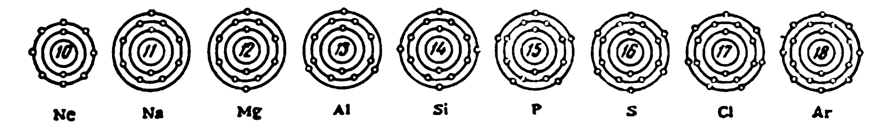


Fig. 32. Modèles électroniques des atomes

dans la connaissance de l'atome, la répartition des électrons entre les couches, joue un rôle capital pour la compréhension des propriétés et des phénomènes chimiques.

§ 4. **Liaison de valence.** Le problème de la nature des forces qui président à la formation des combinaisons chimiques s'est posé dès le début du XIX[e] siècle. Cependant, il n'a pu trouver à cette époque de solution satisfaisante.

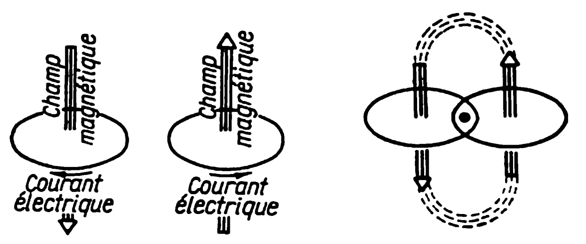


Fig. 33. Règle du tire-bouchon

Fig. 34. Fermeture des champs magnétiques

Grâce aux progrès de nos connaissances sur la structure des atomes, on peut maintenant aborder de plus près la nature et les causes des interactions chimiques.

On sait qu'un courant électrique parcourant un circuit fermé crée un champ magnétique dirigé d'après la « règle du tire-bouchon » (fig. 33). Un électron qui décrit son orbite se comporte d'une manière analogue. Il effectue, d'autre part, un mouvement de rotation sur lui-même qui crée un moment cinétique. Ce dernier a reçu

le nom de *spin* de l'électron. Etant donné qu'un électron n'est pas un point mathématique, mais possède certaines dimensions (quoique extrêmement faibles), son mouvement de rotation sur lui-même crée un champ magnétique. Il s'ensuit que chaque orbite électronique d'un atome constitue un aimant de très faibles dimensions.

Or, deux aimants s'attirent par les pôles de signes contraires. leurs champs se fermant sur eux-mêmes. Pour les séparer à nouveau. il faut fournir un certain travail. Par la fermeture des champs magnétiques le système acquiert donc une meilleure stabilité.

Des phénomènes analogues doivent avoir lieu dans le cas des orbites électroniques. C'est ainsi que pour l'hélium on obtient l'interaction des champs magnétiques représentée schématiquement fig. 34. Chez les atomes plus complexes la plupart des orbites électroniques doivent se fermer d'une façon analogue deux par deux. En se référant à la stabilité particulière des structures atomiques des gaz inertes, il y a lieu de penser que toutes les orbites électroniques y sont fermement *appariées*.

Lorsque deux atomes présentant dans leurs structures des électrons célibataires (c'est-à-dire non appariés) se rapprochent suffisamment, leurs champs magnétiques s'attirent. Ces atomes se rapprochent alors davantage, leurs champs se ferment avec formation de couples d'électrons et c'est en ce phénomène que consisterait. selon Lewis, la formation des liaisons de valence entre atomes.

Comme il a été établi par calcul, la fermeture des champs magnétiques, par elle-même, ne fournit qu'une faible part de l'énergie totale qui correspond à la formation de la liaison de valence entre atomes et qui conditionne la fermeté de cette liaison. Le rôle primordial revient aux *forces d'attraction électriques* qui naissent entre les noyaux et les électrons. Toutefois, la condition nécessaire pour la manifestation de ces forces est la fermeture mutuelle des champs magnétiques des deux électrons de valence. Pour cette raison, l'idée fondamentale de Lewis sur le rôle des couples (ou doublets) électroniques dans la naissance des liaisons de valence entre atomes conserve toute sa signification.

Le couple (ou doublet) électronique réalisant une liaison de valence emprunte un électron à chacun des atomes qui entrent en combinaison. Il s'ensuit que la valence d'un élément dans un corps déterminé dépend du nombre d'électrons de son atome qui prennent part à la constitution de ces doublets électroniques. D'autre part. la valence *maximale possible* d'un élément est égale au nombre total d'électrons célibataires (ou appariés de manière instable) de son atome. Ce nombre coïncide, en général, avec le numéro du groupe de la classification périodique auquel appartient ledit élément.

Le processus même de formation des molécules comme NaF et F_2 peut être représenté par le schéma suivant :

$$\dot{\mathrm{Na}} + \cdot\underset{\cdot\cdot}{\overset{\cdot\cdot}{\mathrm{F}}}: = \mathrm{Na}:\underset{\cdot\cdot}{\overset{\cdot\cdot}{\mathrm{F}}}: \quad \text{et} \quad :\underset{\cdot\cdot}{\overset{\cdot\cdot}{\mathrm{F}}}\cdot + \cdot\underset{\cdot\cdot}{\overset{\cdot\cdot}{\mathrm{F}}}: = :\underset{\cdot\cdot}{\overset{\cdot\cdot}{\mathrm{F}}}:\underset{\cdot\cdot}{\overset{\cdot\cdot}{\mathrm{F}}}:$$

On voit sur ce schéma qu'un trait de valence des formules développées ordinaires correspond à un doublet d'électrons.

Un problème important, en principe, est celui de la disposition que ce doublet présente relativement aux noyaux entrant en combinaison. Ici deux cas sont possibles : les orbites des électrons appariés peuvent soit appartenir à l'*un* des noyaux, soit être liées d'une façon ou d'une autre aux *deux* noyaux.

Le premier cas se présente lorsque l'un des atomes attire le doublet qui réalise la liaison de valence beaucoup plus fortement que l'autre. Il est évident que par suite de l'attraction complète du doublet, le premier atome acquiert un électron, tandis que le second atome en cède un. Les deux atomes sont électriquement chargés. *Les particules portant des charges électriques et qui se forment à partir d'atomes* (ou de groupes d'atomes) *par cession ou fixation d'électrons* reçoivent le nom d'*ions*. C'est de cette manière que se forme la molécule de NaF, le sodium devenant chargé positivement après la réaction et le fluor négativement.

Leurs charges étant de signes opposés, les deux ions s'attirent. Cependant, après s'être rapprochés jusqu'à une certaine limite, ils s'arrêtent à une distance où les forces d'attraction sont équilibrées par les forces de répulsion de leurs enveloppes électroniques. La molécule de NaF se compose d'ions de charges opposées qui s'attirent mutuellement. La liaison de valence qui s'accompagne de la capture totale du couple électronique par l'un des atomes avec attraction subséquente des ions formés s'appelle liaison *ionique* (ou hétéropolaire, ou électrovalente ou, enfin, liaison par électrovalence). Une combinaison à liaison ionique naît dans les cas où les atomes qui réagissent présentent au point de vue chimique des caractéristiques radicalement opposées.

Si on examine la liaison ionique d'une façon plus formelle (selon Kossel), on peut la considérer comme le résultat d'un simple échange d'un électron entre deux atomes (fig. 35). Pareil mode de raisonnement, grâce à sa simplicité, s'avère très commode dans bien des cas. Il conduit évidemment aux mêmes résultats finals que celui qui a été exposé plus haut.

Dans la théorie de Kossel le principe actif de l'interaction chimique est la tendance des atomes à atteindre les configurations électroniques les plus stables. Telles sont les structures des gaz inertes (et les structures qui comportent 18 électrons dans la couche pseudo-saturée externe). Les atomes tendent à atteindre la plus proche de ces structures par cession ou gain d'électrons.

Le nombre d'électrons *cédés* définit l'électrovalence *positive* de l'atome correspondant, le nombre d'électrons *captés*, son électrovalence *négative*. De l'examen des schémas électroniques (fig. 32) il découle que Na, Mg et Al passeront plus facilement à la structure du néon, tandis que P, S et Cl tendront à se rapprocher de la structure de l'argon. Les trois premiers éléments sont généralement caractérisés comme des métaux, les autres, comme des éléments non métalliques. En généralisant ce résultat, on peut dire qu'au point de vue électrochimique on appelle *métaux* les

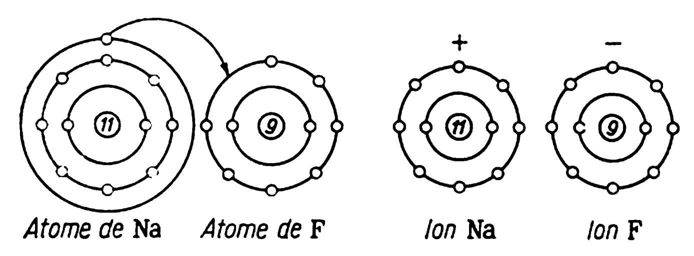


Fig. 35. Formation d'une molécule de NaF selon Kossel

éléments qui manifestent au cours des réactions la tendance prédominante de *céder* des électrons, et qu'on appelle *éléments non métalliques* ceux qui tendent essentiellement à en *fixer*.

On sait, cependant, que de nombreux éléments peuvent, suivant les conditions, soit céder, soit gagner des électrons. Il s'ensuit qu'entre les métaux et les éléments non métalliques il n'existe pas de limite nette. Cette classification ne fait qu'accentuer la *tendance prédominante* chez les atomes considérés, sans rien avoir d'absolu.

Le principal avantage de la théorie de Kossel réside dans sa simplicité et son caractère suggestif. Son principal défaut tient à son champ d'application limité. En effet, tous les corps organiques ainsi que de nombreux corps minéraux ont des édifices du type non ionique. Ils ne peuvent donc pas être considérés, du point de vue de la théorie de Kossel. Or, le concept de Lewis sur la formation initiale du doublet électronique peut englober dans un même schéma de principe les cas les plus variés des liaisons de valence.

Il est évident que lorsque deux atomes identiques se combinent, l'attraction unilatérale du doublet qui réalise la liaison de valence n'aura pas lieu. Chaque doublet appartiendra donc, dans une égale mesure, aux deux atomes à la fois. Les orbites des électrons qui le composent seront alors liées aux deux noyaux. La liaison de valence, réalisée par un doublet d'électrons communs, appartenant dans une égale mesure aux deux atomes qui entrent en combinaison, s'appelle liaison *covalente*.

Il est très possible que deux atomes entrant en combinaison présentent un caractère chimique différent, mais ne soient pas aussi radicalement opposés que le fluor et le sodium. On pourrait citer comme exemple la combinaison du fluor à l'hydrogène dont les propriétés métalliques sont exprimées beaucoup plus faiblement que celles du sodium. Pour cette raison, le couple d'électrons qui réalise la liaison de valence ne sera pas aussi fortement attiré vers le fluor (c'est-à-dire vers l'élément moins métallique) que dans l'interaction de celui-ci avec le sodium. Ce cas sera donc intermédiaire entre les deux cas considérés plus haut, comme le montre la fig. 36.

Le troisième type fondamental de liaison de valence, à savoir la liaison *covalente* à caractère ionique partiel, est caractérisé par

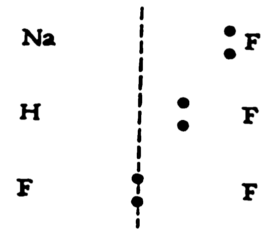


Fig. 36. Types de liaison de valence (schéma)

le fait que le couple d'électrons est attiré plus ou moins unilatéralement par l'un des atomes qui se combinent. Cette attraction n'est toutefois pas avancée au point d'aboutir à la formation d'ions indépendants. Les orbites de ses électrons restent liées aux deux noyaux. Pour tenir compte de ce fait on désigne souvent les liaisons de ce genre sous le nom de liaisons atomiques ou homopolaires.

Les caractéristiques essentielles d'une liaison de valence sont *son énergie* et *son caractère ionique*. Ces deux grandeurs dépendent jusqu'à une certaine mesure de la *longueur* de la liaison (*d*), c'est-à-dire de la distance entre les noyaux des atomes qui la forment.

On entend par énergie d'une liaison le travail qu'il convient de fournir pour la rompre. L'énergie d'une liaison caractérise sa *fermeté*. On rapporte généralement cette énergie à une molécule-gramme (c'est-à-dire à $6{,}02 \cdot 10^{23}$ liaisons) et on l'exprime en kilocalories. Cette énergie peut varier considérablement suivant les cas. C'est ainsi que l'énergie de la liaison H—H est égale à 104 kcal/mole, tandis que celle de la liaison Cl—Cl égale 58 kcal/mole. Il en découle que la liaison entre atomes dans la molécule d'hydrogène est beaucoup plus ferme que dans la molécule de chlore.

Le caractère ionique partiel d'une liaison caractérise cette dernière au point de vue de sa *symétrie électrique*. Comme on le voit fig. 36, les liaisons ionique et covalente sont, au fond, des cas limites des liaisons covalentes à caractère ionique partiel. Si on prend le caractère ionique partiel (p) de la liaison covalente pour zéro et celui de la liaison ionique (à ions de mêmes charges) pour unité, on peut en principe évaluer le caractère ionique partiel dans tous les cas intermédiaires par une simple fraction décimale. Ainsi $p_{HCl} = 0{,}17$ signifie que la liaison H — Cl est beaucoup plus proche des liaisons covalentes que des liaisons ioniques. Pareille caractéristique *quantitative* du caractère ionique partiel d'une liaison ne peut être donnée jusqu'ici que pour un petit nombre de cas les plus simples.

§ 5. Quelques types de molécules simples. L'entrée en combinaison de deux atomes par des types de liaisons différents aboutit à des molécules diatomiques correspondantes (fig. 37). Etant donné

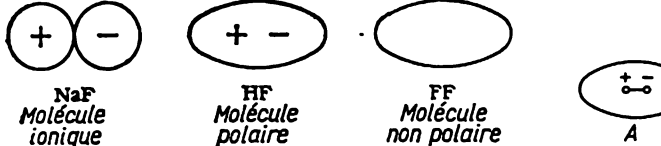


Fig. 37. Différents types de molécules



Fig. 38. Molécules de polarité différente

que les types de liaisons ionique et covalente sont, au fond, les cas limites entre lesquels viennent se placer les liaisons covalentes à caractère ionique partiel, dans les raisonnements qui vont suivre il sera utile de partir des liaisons de ce type intermédiaire.

Une molécule polaire comme celle de HF est caractérisée par une distribution non uniforme de ses charges électriques. Etant donné l'attraction par le fluor du couple d'électrons qui assurent la liaison, la partie de la molécule qui renferme F détient un certain excédent de charge négative, alors que la partie où siège l'hydrogène comporte un excédent de charge positive.

On peut arriver à la même conclusion en partant d'un point de vue plus général. Toute molécule contient des particules chargées positivement (des noyaux atomiques) et des particules chargées négativement (des électrons). Pour toutes les particules de deux types on peut trouver un point qui soit une sorte de « centre de gravité » électrique. Sa position dépend évidemment aussi bien de la localisation des particules que de la grandeur de leurs charges. Si le centre de gravité électrique de toutes les particules positives coïncide avec celui de toutes les particules négatives, la molécule dans son

ensemble sera caractérisée par une distribution uniforme d'électricité, c'est-à-dire sera *non polaire*. Si les centres de gravité électriques ne coïncident pas, la molécule sera *polaire*. Au cas où les centres de gravité divergeraient très fortement, la molécule aura un édifice *ionique*. Le degré d'irrégularité dans la distribution d'électricité au sein de la molécule détermine la polarité de celle-ci. On peut caractériser la *polarité* au point de vue quantitatif en introduisant la notion de *dipôle*. On entend par ce dernier un système de deux charges électriques de signes opposés, mais égales en valeur absolue, disposées à une certaine distance l'une de l'autre. Si on admet que la valeur de chaque charge est égale dans tous les cas à la quantité élémentaire d'électricité (charge de l'électron), la distance qui les sépare, c'est-à-dire la *longueur du dipôle*, caractérisera justement la polarité de la molécule. Parmi les molécules schématiquement représentées fig. 38 c'est la molécule *B* qui a le plus grand dipôle. Les valeurs numériques des longueurs ainsi déterminées des dipôles moléculaires sont égales à des fractions d'angström.

Pour caractériser la polarité des molécules, on se sert souvent non de la longueur (l), mais du *moment dipolaire* (μ), produit de cette longueur par la charge électrique élémentaire. En connaissant le moment dipolaire (généralement déterminé par expérience), on peut aisément calculer la longueur du dipôle. C'est ainsi que pour la molécule de chlorure d'hydrogène $\mu = 1{,}04 \cdot 10^{-18}$. On tire de là $l = (1{,}04 \cdot 10^{-18}) : (4{,}8 \cdot 10^{-10}) = 0{,}22 \cdot 10^{-8}$ cm $= 0{,}22$ Å.

En connaissant par expérience la longueur du dipôle (l) d'une molécule diatomique ainsi que la distance (d) entre les noyaux de ses atomes, on peut, en divisant la première grandeur par la seconde, apprécier le caractère ionique partiel de la liaison de valence caractéristique de la molécule en question. C'est ainsi que pour HCl on a $l = 0{,}22$ Å et $d = 1{,}28$ Å. On tire de là la valeur, $p_{HCl} = 0{,}17$, citée au paragraphe précédent.

La caractéristique détaillée de la distribution intramoléculaire des charges électriques exige la connaissance du degré de saturation en électrons de chacun des atomes qui forment la molécule considérée. Ce degré de saturation peut être exprimé au moyen de sa *charge effective* (δ), numériquement déterminée (en unités e) comme la somme algébrique des pourcentages de caractère ionique partiel de toutes les liaisons qui réunissent l'atome considéré aux autres. Par exemple, pour la molécule de HCl on a $\delta_H = +0{,}17$ et $\delta_{Cl} = -0{,}17$, tandis que dans la molécule d'eau $p_{HO} = 0{,}33$, ce qui conduit à $\delta_H = +0{,}33$ et $\delta_O = -0{,}66$. Pareille appréciation quantitative des charges effectives des atomes n'est possible jusqu'ici que pour un petit nombre de molécules les plus simples.

La polarité d'une molécule *diatomique* indique directement le caractère de la liaison de valence qui existe entre les atomes

la constituant. Par elle-même la polarité d'une molécule peut être grossièrement appréciée dans ce cas en partant du point de fusion ou du point d'ébullition du corps. Pour les corps à molécules ioniques ces deux points sont très élevés, alors que pour ceux à molécules non polaires ils sont très bas. Les corps cémentés par des liaisons

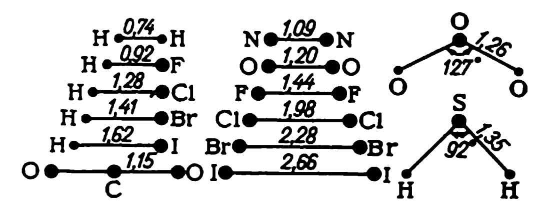


Fig. 39. Disposition des noyaux atomiques dans quelques molécules simples

intermédiaires entre les liaisons ioniques et les liaisons covalentes occupent une position moyenne. Les substances considérées plus haut ont les constantes suivantes:

Corps	NaF	HF	FF
Point de fusion (°C)	995	−83	−218
Point d'ébullition (°C)	1702	+20	−187

Dans des cas plus complexes il faut distinguer le caractère général de la molécule du caractère de ses différentes liaisons. Le premier est généralement conditionné par la présence (ou l'absence) d'ions. Si le corps contient des ions, il se comporte de façon analogue à ceux dont l'édifice est constitué par des molécules ioniques les plus simples. Dans le cas contraire, son comportement est analogue à celui des corps qui sont formés de molécules polaires ou non polaires les plus simples. Par exemple, SO_3 n'a pas de liaisons ioniques et son point de fusion est de +17°. Par contre, dans Na_2SO_4 les liaisons entre le sodium et l'oxygène sont ioniques, aussi ce sel ne fond-il qu'à 885°. Le caractère de certaines liaisons d'un corps composé peut être grossièrement évalué (comme dans le cas des molécules diatomiques), si on connaît les propriétés des éléments qui le composent et la manière suivant laquelle les atomes sont combinés entre eux.

Bien que la formule développée de la molécule (I, § 6) indique les relations entre les atomes dans l'édifice moléculaire, elle ne dit rien de leur disposition mutuelle dans l'espace. Or, la connaissance de cette disposition est pour les chimistes d'un grand intérêt. Il existe à présent un certain nombre de procédés permettant d'établir la *structure spatiale* des molécules et d'obtenir ainsi leur description plus complète et précise. Indiquons à titre d'exemple sur

la fig. 39 les structures de plusieurs molécules des types AB et AB_2, les distances entre les noyaux (*d*) étant données en angströms. Pour les molécules triangulaires on a indiqué également les valeurs des angles (α).

La distance entre les noyaux atomiques (*d*) peut être approximativement considérée comme la somme des rayons des atomes correspondants. Les valeurs de ces *rayons covalents*, c'est-à-dire des rayons des atomes dans les molécules constituées sur liaisons covalentes, sont indiquées ci-après en angströms pour plusieurs éléments:

F	Cl	Br	I	O	S	Se	Te
0,72	0,99	1,14	1,33	0,73	1,04	1,16	1,35
	N	P	As	C	Si	Ge	
	0,74	1,11	1,22	0,77	1,16	1,21	

La valeur du rayon covalent de l'hydrogène est moins constante que celle des autres, mais elle est dans la plupart des cas voisine de 0,30.

En additionnant simplement deux rayons covalents, on peut trouver la valeur approchée de *d* dans une molécule. C'est ainsi que pour HCl on obtient $d = 0{,}30 + 0{,}99 = 1{,}29$ Å, alors que la détermination directe donne $d = 1{,}28$ Å.

Les valeurs indiquées des rayons covalents répondent à l'existence d'une liaison covalente *simple* entre les atomes considérés. Lorsque la liaison est double, elles sont réduites d'environ 0,1 Å. Si la liaison est triple, la valeur du rayon covalent diminue de 0,2 Å.

§ 6. **Forces intermoléculaires.** Comme partout dans la nature les molécules sont soumises à des forces d'attraction directement proportionnelles au produit des *masses* des corps qui agissent mutuellement et inversement proportionnelles au carré de la distance entre leurs centres (loi de gravitation universelle). Cependant, la valeur des masses des molécules étant infime, ces forces sont si faibles qu'elles peuvent être pratiquement négligées. Or, de l'existence même de l'état solide et de l'état liquide de la matière, il découle que les attractions intermoléculaires existent incontestablement.

L'étude de la nature des forces intermoléculaires n'est devenue possible qu'en partant de la théorie de la structure interne de la matière. On a trouvé que ces forces étaient d'origine électrique et qu'elles étaient d'ailleurs capables de se manifester sous des formes variées. La forme la plus simple est définie par la *loi fondamentale de l'électrostatique* (découverte par Coulomb, 1785) qui s'énonce ainsi: *la force d'attraction mutuelle de deux particules chargées électriquement est proportionnelle au produit de leurs charges et inversement proportionnelle au carré de la distance entre leurs centres.*

En caractérisant l'interaction des particules, on est souvent amené à parler non de force, mais d'*énergie* de leur interaction (c'est-à-dire de travail qu'il faut mettre en œuvre pour séparer entièrement ces particules). Dans ce cas, le dénominateur de l'équation de la loi fondamentale de l'électrostatique contient la distance et non plus son carré.

Ces forces dites *coulombiennes* jouent un rôle essentiel dans les interactions des *ions*. Il est cependant évident qu'elles ne peuvent

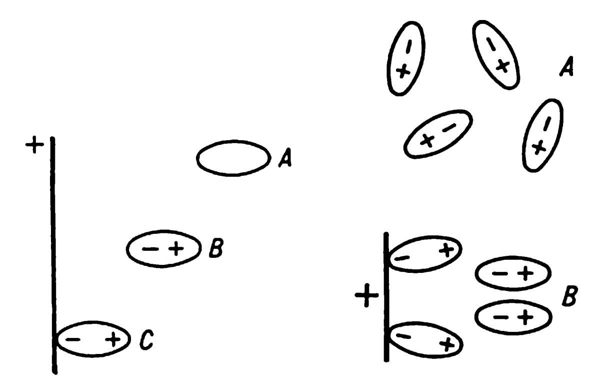


Fig. 40. Polarisation d'une molécule non polaire

Fig. 41. Polarisation de molécules polaires

pas agir entre les *molécules neutres*. Pour comprendre les interactions de celles-ci, il est indispensable d'élucider au préalable le comportement des molécules par rapport au champ électrique extérieur.

Considérons tout d'abord le cas le plus simple d'une molécule *non polaire* (fig. 40, *A*). Si dans son mouvement chaotique elle se rapproche suffisamment de la source du champ électrique, ce dernier commencera à exercer une action notable sur les noyaux atomiques et les électrons qui entrent dans la composition de la molécule: toutes les particules chargées de même signe que le champ seront repoussées, toutes les particules chargées de signe contraire au champ seront attirées. Il s'ensuit que les centres de gravité des charges électriques positives et négatives seront décalés les uns par rapport aux autres, et la molécule deviendra le siège d'un *dipôle* (fig. 40, *B*). Ce dernier stimulera l'attraction de la molécule par la source du champ et continuera de s'accroître (fig. 40, *C*).

La naissance d'un dipôle dans une molécule non polaire est provoquée par la *déformation* de celle-ci, c'est-à-dire par son écart de la structure interne normale qui est la plus stable en l'absence des actions extérieures. Il s'ensuit qu'un dipôle *induit* sous l'effet d'un champ électrique extérieur ne se conserve que tant que le champ

existe. La grandeur de ce dipôle sera d'autant plus élevée que le champ sera plus intense et que la molécule sera plus *déformable.*

La déformabilité d'une molécule est d'autant plus importante que les noyaux des atomes constituant la molécule et leur cortège électronique peuvent se déplacer plus facilement les uns par rapport aux autres. Etant donné que les liaisons les plus lâches avec les noyaux atomiques sont propres aux électrons *périphériques*, ce sont leurs déplacements sous l'effet du champ extérieur qui jouent un rôle essentiel dans la déformation.

Dans le cas des molécules *polaires* qui possèdent un dipôle *permanent*, l'action du champ électrique se manifeste d'une manière un peu différente du cas des molécules non polaires. Les molécules polaires qui en l'absence de champ sont distribuées chaotiquement (fig. 41, *A*) viennent s'orienter sous l'action du champ en lui présentant les extrémités des dipôles portant la charge de signe contraire, c'est-à-dire que ces molécules s'orientent d'une façon bien déterminée par rapport au champ (fig. 41, *B*). La déformation des molécules qui accompagne cette orientation entraîne un accroissement des dipôles. Aussi la *polarisation* d'une molécule polaire, c'est-à-dire l'effet global du champ électrique, se compose-t-elle de deux effets: l'*orientation* de la molécule et sa *déformation*. En d'autres mots:

polarisation = orientation + déformation

Toutes choses égales d'ailleurs, l'orientation de la molécule s'effectue d'autant plus facilement que son dipôle est plus important. Il s'ensuit que sous l'effet de champs électriques relativement faibles, les molécules s'orienteront et s'attireront d'autant mieux qu'elles seront plus polaires.

A mesure que l'intensité du champ croît, la déformabilité de la molécule joue un rôle de plus en plus marqué. Le dipôle induit par déformation, qui s'ajoute au dipôle permanent, peut créer un dipôle *résultant* si important qu'une molécule moins polaire initialement, mais plus déformable, deviendra en définitive plus polaire et sera plus fortement attirée. Si on dispose de champs suffisamment intenses et que la déformabilité de la molécule est assez accusée, on pourra obtenir le même effet avec des molécules non polaires dont la polarisation ne se ramène qu'à une déformation.

En partant de ce qui précède, on peut passer aux actions intermoléculaires. Soit deux molécules *polaires* suffisamment rapprochées l'une de l'autre. Etant donné que les extrémités (pôles) de même signe de leurs dipôles se repoussent, tandis que les pôles de signe différent s'attirent, les deux molécules tendent à s'orienter de façon que les pôles de signe différent soient voisins. Dans cette dispo-

sition (fig. 42, *A*) l'attraction des pôles de signe différent n'est que partiellement compensée par la répulsion des pôles de même signe qui se trouvent à plus grande distance. Il naît alors entre les molécules des forces d'attraction conditionnées par l'interaction de leurs dipôles permanents et qui portent le nom de *forces d'orientation.* Grâce à ces dernières, les deux molécules se rapprochent (fig. 42, *B*) et s'attirent plus ou moins fortement entre elles. Parallèlement, on assiste à une certaine déformation de chacune de ces molécules

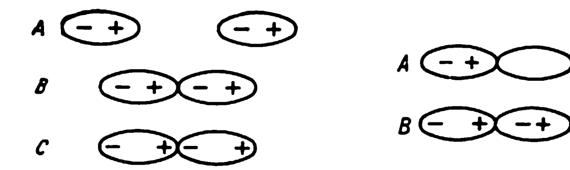


Fig. 42. Interaction de molécules polaires

Fig. 43. Interaction d'une molécule polaire avec une molécule non polaire

sous l'action du pôle le plus rapproché de la molécule voisine. Les dipôles induits par cette déformation agissent entre eux d'une façon analogue aux dipôles permanents créant ainsi des *forces induites* qui interviennent également dans l'attraction mutuelle des molécules. La superposition de ces forces aux forces d'orientation entraîne l'allongement des dipôles (fig. 42, *C*) et le renforcement des interactions moléculaires.

Le cas d'interaction d'une molécule polaire avec une molécule *non polaire* (fig. 43, *A*) ne diffère du précédent que par le fait suivant: initialement il naît dans une molécule non polaire un dipôle induit (fig. 43, *B*) qui réagit ensuite avec le dipôle de la molécule polaire. Par contre, l'interaction de deux molécules non polaires demande à être interprétée d'une façon tout à fait différente. En effet, quand les deux molécules n'ont pas de dipôles permanents, il ne devrait, semble-t-il, y avoir aucune force d'attraction entre elles. On sait pourtant que les gaz inertes passent, sous l'effet d'un refroidissement suffisamment poussé, à l'état liquide et ensuite à l'état solide. Il s'ensuit qu'il existe entre leurs molécules monoatomiques non polaires certaines forces d'attraction.

La nature de ces forces dites de *dispersion* n'a été établie qu'à une date assez récente (London, 1930). On a trouvé que leur apparition est étroitement liée au mouvement qu'effectuent sans cesse les constituants des molécules: les noyaux atomiques et les électrons. On peut se faire une idée des forces de dispersion en se référant à la fig. 44.

Imaginons deux atomes voisins de gaz inerte (fig. 44, *A*). Grâce à la rotation continue des électrons et aux oscillations des noyaux, chacun de ces atomes peut être le siège d'un déplacement instantané de certaines orbites électroniques relativement au noyau et de l'apparition temporaire d'un dipôle. Or, chacun de ces dipôles influencera inévitablement par ses charges l'orientation d'un dipôle instantané identique qui naît dans l'atome voisin ; cette influence sera, d'ailleurs, bien déterminée et provoquera le voisinage des pôles de *signe opposé* (fig. 44, *B*) et non de pôles de même signe (fig. 44, *C*). Bien que les dipôles qui naissent de cette manière ne puissent exister que pendant un temps infime, une certaine *concordance d'orientation* s'observera à leur apparition (fig. 44, *D*). Le voisinage de leurs pôles de signes

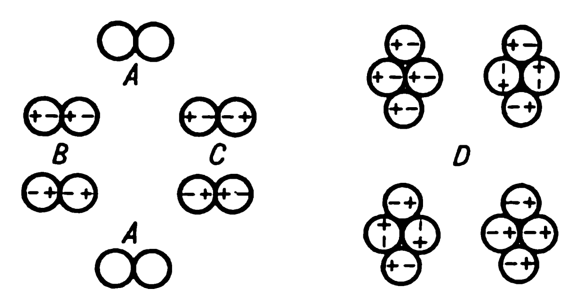


Fig. 44. Interprétation de l'interaction par dispersion

opposés se renouvellera pratiquement d'une façon ininterrompue. Ce sont ces circonstances qui conditionnent l'existence des forces d'attraction permanentes agissant entre les particules, dites *forces de dispersion.*

Toutes les interactions entre les molécules que nous venons d'étudier peuvent être réunies sous le nom de *forces intermoléculaires* ou de « forces de Van der Waals » *. L'importance relative de ces forces dans chaque cas concret dépend essentiellement de deux propriétés des molécules: leur polarité et leur déformabilité. Plus la polarité des molécules est élevée, plus les forces d'orientation jouent un rôle important. Quant au rôle des forces de dispersion, il augmente avec la déformabilité des molécules. Les forces induites dépendent des deux facteurs, mais ne jouent généralement par elles-mêmes qu'un rôle secondaire.

Par les caractères généraux de leur action *univoque* les forces intermoléculaires se distinguent en principe des forces coulombiennes. Si, en effet, les interactions coulombiennes peuvent se manifester

* C'est Van der Waals qui, le premier, a établi dès 1873 l'équation des gaz compte tenu de l'attraction entre les molécules.

par attraction (lorsque les charges de particules sont de signe contraire) ou par répulsion (lorsque les charges sont de même signe), les forces intermoléculaires ne se manifestent que par attraction.

Toutefois, aux très faibles distances entre les particules, les *forces de répulsion* de leurs couches électroniques externes se font sentir très sensiblement. Ces forces, très élevées dans le cas du contact immédiat entre les particules, s'affaiblissent à mesure que l'écartement s'accroît, beaucoup plus rapidement d'ailleurs que les forces d'attraction (fig. 45). Il s'ensuit que l'interaction globale entre

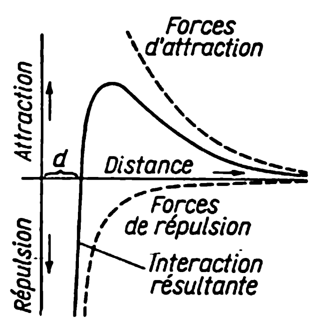


Fig. 45. Forces d'attraction et forces de répulsion

les particules lors de leur rapprochement se manifeste par une attraction mutuelle croissant d'abord qui faiblit ensuite graduellement pour faire place enfin à la répulsion. La distance entre les centres des particules (*d*) pour laquelle les forces d'attraction sont équilibrées par les forces de répulsion correspond à un équilibre stable. C'est une grandeur caractéristique de la structure spatiale du corps considéré.

§ 7. Structure des corps solides. A l'opposé des particules des gaz et des liquides qui se déplacent plus ou moins librement, les particules d'un corps solide ne peuvent exécuter que des oscillations relativement faibles au voisinage de points déterminés. Théoriquement, il faut s'attendre à ce que ces points soient rigoureusement distribués dans l'espace et qu'ils correspondent à des points nodaux du *réseau tridimensionnel* d'un certain genre (fig. 46).

La confirmation directe de cette conclusion théorique par l'expérience n'est devenue possible qu'après 1912 quand on a trouvé que les rayons X sont déviés lors de la traversée d'un cristal, cette déviation étant fonction de la disposition des particules qui constituent ce cristal. Le schéma de l'appareil utilisé à cet effet est représenté fig. 47. Un pinceau étroit de rayons X, qui sort

d'un orifice ménagé dans un écran de plomb A, traverse le cristal B et donne, par diffraction, sur la plaque photographique C disposée

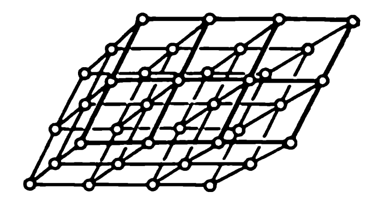


Fig. 46. Réseau tridimensionnel

derrière un certain nombre de taches régulièrement distribuées autour de la tache centrale due aux rayons qui ont traversé le cristal sans déviation (fig. 48).

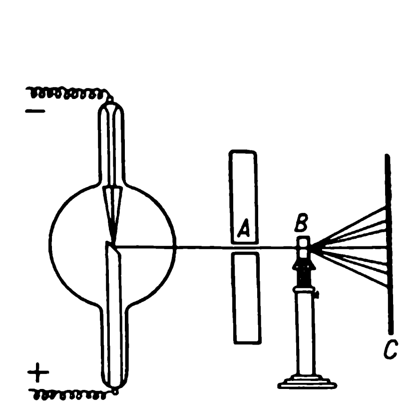


Fig. 47. Schéma d'un appareil pour l'étude aux rayons X de la structure cristalline interne

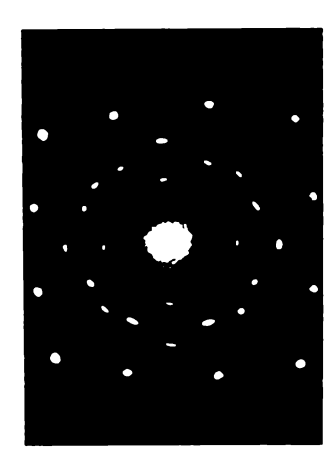


Fig. 48. Diffraction des rayons X par MgO

Les calculs exécutés à base d'enregistrement de ce genre permettent non seulement d'établir la disposition spatiale des particules, mais encore d'obtenir les indications sur leur nature. On distingue quatre types principaux de structure des corps solides (fig. 49).

Ainsi que le montre sa désignation même, la structure *atomique* est caractérisée par le fait qu'aux sommets du réseau à trois dimensions sont disposés des *atomes* individuels. Ces atomes sont unis entre eux par des liaisons de *covalence* (ou *covalentes*) ordinaires

(ce qui est schématiquement représenté fig. 49 par des lignes de rappel). Toutes ces liaisons étant absolument équivalentes, il n'y a aucune raison de réunir certains atomes en molécules séparées, et il faut considérer l'ensemble du cristal comme une particule géante unique.

Les corps solides de structure atomique sont généralement caractérisés par des points de fusion élevés et par une grande dureté. Ces deux particularités sont dues au fait que les liaisons covalentes réunissent les atomes par des liens extrêmement fermes. Un exemple typique de corps solides ayant une structure atomique est le diamant où chaque atome de carbone est directement lié à quatre autres.

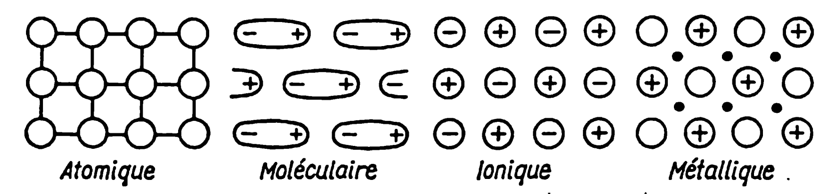


Fig. 49. Principaux types de structure de corps solides

Les particularités de la structure *moléculaire* sont dues à la présence aux sommets du réseau de *molécules* non polaires ou polaires qui sont liées entre elles uniquement par des *forces intermoléculaires*. Bien que ces molécules puissent être parfois monoatomiques (comme dans le cas des gaz inertes), par toutes ses propriétés le réseau demeure toujours moléculaire. La distinction entre les structures atomiques et moléculaires est due, par conséquent, non seulement au genre de particules, mais surtout au caractère de leur interaction. Etant donné que les forces intermoléculaires n'attirent les particules qu'assez faiblement, les corps solides à structure moléculaire sont caractérisés par des points de fusion bas et par une faible dureté.

Une structure typique de l'état solide des corps constitués par des molécules ioniques est la structure *ionique* caractérisée par la présence aux sommets du réseau à trois dimensions d'*ions* individuels. Comme le montre la fig. 49, chacun de ces derniers occupe une position absolument équivalente par rapport à tous les ions de signe opposé qui l'entourent. Ainsi, au passage à l'état solide l'individualité des molécules isolées se perd : l'ensemble du cristal d'un composé ionique ne constitue qu'une particule géante unique.

Les *forces coulombiennes* qui sont mises en jeu dans les structures ioniques contribuent à créer entre les particules des liaisons beaucoup plus fermes que les forces intermoléculaires. Il s'ensuit que les

points de fusion et la dureté des combinaisons ioniques sont beaucoup plus élevés que ceux des corps constitués par des molécules polaires ou non polaires.

Les forces d'attraction entre les ions d'un cristal sont souvent caractérisées par la valeur de l'*énergie réticulaire*, énergie qui peut être libérée lors de la formation d'une molécule-gramme (ou d'une valence-gramme) de cristaux à partir d'ions gazeux libres. Ainsi, pour NaCl (58,5 g) nous avons $(Na^+) + (Cl^-) = [NaCl] + 183$ kcal. Il est évident que lors de la décomposition du cristal en ions gazeux libres, la même quantité d'énergie devrait être absorbée.

La structure *métallique* caractéristique des *métaux* à l'état solide (et liquide) diffère des structures considérées plus haut par sa complexité: elle contient simultanément des atomes neutres et des atomes ionisés, c'est-à-dire qui ont perdu une certaine partie de leurs électrons de valence. Etant donné que tous les atomes d'un métal donné sont identiques, chacun d'eux a les mêmes chances que les autres d'être ionisé. En d'autres mots, le transfert d'un électron d'un atome neutre à un atome ionisé peut intervenir sans absorption d'énergie. Il s'ensuit que dans la structure métallique on assiste à un échange continu d'électrons, et il y a toujours un certain nombre d'électrons *libres*, c'est-à-dire n'appartenant pas à un moment donné à des atomes déterminés. Sur la fig. 49 ces électrons libres sont représentés par des points.

Les dimensions infimes des électrons leur permettent de se déplacer plus ou moins librement dans l'ensemble d'un cristal métallique. Ce dernier peut être donc considéré comme un réseau à trois dimensions constitué par des atomes neutres et des ions positifs qui se trouvent dans une atmosphère de « *gaz électronique* ». Etant donné qu'aucun des éléments structuraux d'un cristal métallique n'est lié à aucun autre d'une façon préférentielle, l'ensemble d'un tel cristal représente une particule gigantesque.

La présence des électrons libres dans *toutes* les structures métalliques explique l'existence de propriétés *communes à tous les métaux*. On classe tout d'abord parmi celles-ci les critères aussi caractéristiques de tous les métaux que l'opacité, l'éclat métallique et une coloration grise dans la plupart des cas. La facilité de déplacement des électrons explique les hautes conductivités électrique et thermique des métaux. Les métaux typiques sont caractérisés par leur grande déformabilité mécanique qui permet, par un usinage approprié, de leur conférer une forme appropriée (Lomonossov disait qu'« on appelle métal un corps clair apte au forgeage »). Toutes ces particularités distinguent nettement les métaux des solides à structure atomique ou ionique (comme le diamant et NaCl).

Il en découle que les propriétés communes des métaux sont fonction de la présence des électrons libres. Plus la proportion

de ces derniers est élevée, plus les particularités de l'état métallique sont manifestes. Toutefois, la concentration des électrons libres peut différer considérablement d'un métal à l'autre. D'autre part, les particularités individuelles des atomes neutres et des ions positifs qui occupent les sommets du réseau tridimensionnel doivent se manifester, elles aussi. Il s'ensuit que, tout en possédant des propriétés communes, chaque métal a ses caractéristiques propres qui en font un corps strictement individuel. C'est ainsi que le point de fusion et la dureté des métaux peuvent varier sensiblement. Le sodium fond à 100° environ, tandis que le point de fusion de l'osmium est de 2 700°. Par sa dureté, le sodium est proche de la cire, et l'osmium est beaucoup plus dur que le fer.

Les exemples cités montrent que les forces d'attraction mises en œuvre dans les métaux doivent être douées d'une nature très complexe. Selon toute probabilité, la liaison métallique qui traduit ces forces se ramène essentiellement à la présence simultanée de liaisons covalentes ordinaires (entre les atomes neutres) et de forces d'attraction coulombiennes (entre les ions et les électrons libres). L'importance relative de chacun de ces termes détermine le caractère des propriétés « métalliques » qui se manifestent au sein d'un métal solide ou liquide. Par contre, la vapeur des corps qui à l'état solide sont classés comme des métaux se compose de molécules isolées (généralement monoatomiques) et se comporte d'une façon analogue à tous les autres corps gazeux. La liaison métallique ne caractérise donc que l'état solide et l'état liquide; c'est la propriété non de particules isolées, mais de leur *conglomérat*.

Après l'examen de l'état solide arrêtons-nous rapidement sur la constitution interne des *liquides*. Assez récemment encore on considérait que les liquides comme les gaz étaient caractérisés par l'absence de toute distribution ordonnée des particules. En fait, les choses ne se présentent pas ainsi : tout en ayant la possibilité de se déplacer librement, les particules du liquide occupent de préférence des positions déterminées les unes par rapport aux autres. On pourrait *grosso modo* comparer les molécules d'un liquide aux danseurs dans un bal où un grand nombre de couples garde dans l'ensemble un certain ordre, bien que changeant constamment de place pour se rapprocher ou s'éloigner les uns des autres.

Ainsi, il existe un certain ordre dans la disposition mutuelle des particules d'un liquide. Quand ce dernier s'approche de son point de solidification (c'est-à-dire de l'état solide), sa structure interne devient plus ordonnée. Par contre, à mesure qu'un liquide s'approche de son point d'ébullition (c'est-à-dire de l'état gazeux), le désordre dans la disposition mutuelle des particules augmente. On voit qu'au point de vue de la structure interne, l'état liquide est réellement un état *intermédiaire* entre les états solide et gazeux.

Au début du paragraphe on a déjà noté que l'étude des corps aux rayons X permet d'établir avec précision la disposition spatiale de particules. Ce procédé donne au chimiste un outil hors de pair pour la détermination des *dimensions* (plus exactement des *sphères équivalentes*) des atomes et des ions isolés. C'est ainsi que le rayon

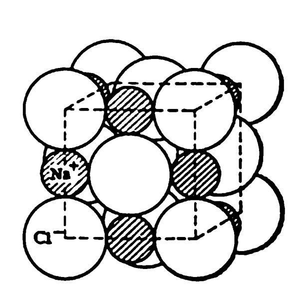


Fig. 50. Empilement des ions dans un cristal de NaCl

0 1 2 3 4 5 6Å

Fig. 51. Structure d'un cristal de NaCl

de l'ion Na^+ est égal à 0,98 Å, le rayon de l'ion Cl^- est de 1,81 Å. Ces deux ions peuvent être assimilés à des sphères empilées dans un cristal de NaCl (fig. 50). Généralement, on représente les structures cristallines des corps d'une façon plus schématique, sans

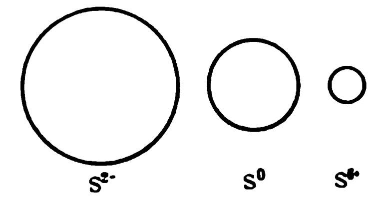


Fig. 52. Influence de l'état de valence sur les dimensions d'un atome

tenir compte des dimensions des particules et en indiquant seulement leur disposition mutuelle (fig. 51).

Les rayons (les sphères équivalentes) des atomes neutres de Na et de Cl sont égaux respectivement à 1,86 et 0,99 Å. De la confrontation des valeurs des rayons atomiques et ioniques on voit à quel point ces dimensions sont influencées par la cession ou le gain des électrons par un atome. Cette influence est représentée fig. 52 où les dimensions d'un atome de soufre sont grossies de 50 millions de fois, l'atome à l'état neutre étant désigné par S^0, l'atome divalent par S^{2-} et l'atome hexavalent par S^{6+}. Dans la suite nous aurons souvent affaire aux dimensions des atomes et des ions, car elles influencent fortement de nombreuses propriétés de la matière.

IV
HYDROGÈNE. EAU

§ 1. Hydrogène. L'hydrogène est l'un des éléments les plus abondants: sa proportion (en masse) dans l'atmosphère, l'hydrosphère et la lithosphère s'élève à 1 %, ce qui correspond à 17,0 % du nombre total d'atomes qui les composent.

Cet élément se présente essentiellement à l'état lié. L'eau en contient environ 11 % (en masse), l'argile environ 1,5 %, etc. Sous forme de combinaisons avec le carbone, l'hydrogène entre dans la composition du pétrole brut, des différents gaz naturels et de tous les organismes vivants.

On trouve souvent l'hydrogène libre dans les gaz volcaniques. Il se forme également lors de la décomposition de certains résidus organiques. Les plantes vertes dégagent de faibles quantités d'hydrogène. L'atmosphère en contient environ 0,00005 % en volume.

L'hydrogène peut être obtenu par différents procédés. En principe, le procédé le plus simple consiste à décomposer l'eau par des métaux. Cette décomposition fournit non seulement l'hydrogène, mais encore l'hydroxyde du métal correspondant. C'est ainsi que le sodium et le calcium décomposent l'eau dès la température ordinaire, le magnésium à chaud, le zinc après avoir été porté au rouge et en présence de vapeur d'eau, le fer à des températures encore plus élevées. Les réactions s'écrivent comme suit:

$$2Na + 2H_2O = 2NaOH + H_2$$
$$Zn + H_2O = ZnO + H_2$$

L'hydrogène se dégage d'une façon beaucoup plus active lorsqu'on fait réagir ces mêmes métaux avec des acides dilués: le sodium et le calcium réagissent avec explosion, le magnésium d'une façon extrêmement brutale, le zinc et le fer un peu moins activement. L'action du zinc sur l'acide chlorhydrique (ou l'acide sulfurique) dilué d'après la réaction

$$Zn + 2HCl = ZnCl_2 + H_2$$

est le procédé courant pour la préparation de l'hydrogène en laboratoire.

Pour préparer l'hydrogène par action du zinc sur un acide, on utilise généralement l'appareil de Kipp (fig. 53), commode et facile à manier, car il permet soit d'arrêter, soit de reprendre la préparation du gaz.

Pour charger l'appareil, on introduit des morceaux de zinc par le trou *B* dans le ballon *C* dont l'orifice inférieur est muni d'une toile de cuivre. On ferme le trou *B* par un bouchon de caoutchouc avec un robinet de verre *D*. En ouvrant ce robinet, on verse par le trou *H* de l'acide chlorhydrique dilué dans le rapport 1 : 2 ou de l'acide sulfurique (dilué dans le rapport 1 : 10) jusqu'à ce que l'acide remplisse le réservoir *A* et recouvre l'ensemble du zinc dans le ballon *C*. Ensuite, on ferme le robinet et on engage dans le trou *H* l'entonnoir *F* avec de l'eau (destinée à retenir les vapeurs d'acide). L'appareil est alors prêt à être utilisé: quand on ouvre le robinet, l'acide sortant du ballon *E* passe dans le ballon *A* et de là dans le ballon *C* où il réagit avec le zinc. Quand on ferme le robinet, l'acide est déplacé du ballon *C* dans le réservoir *A* et ensuite dans le réservoir *E* et la réaction s'arrête. L'orifice obturé par le bouchon *G* sert au lavage de l'appareil.

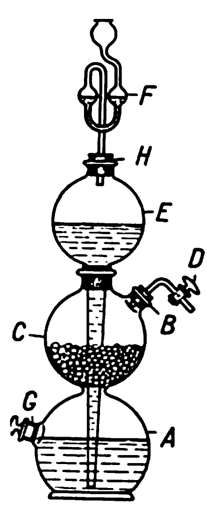


Fig. 53. Appareil de Kipp

L'hydrogène est incolore et inodore. Ses points de fusion et d'ébullition sont très bas (F —259°, Eb —253°) *. Il est peu soluble dans l'eau (2 : 100 en volume). L'hydrogène est caractérisé par sa solubilité dans de nombreux métaux.

Etant donné que l'hydrogène est le plus léger des gaz, ses molécules sont les plus rapides. Pour cette raison, l'hydrogène se distingue par une *vitesse de diffusion* maximale: il se répand plus vite que tous les autres gaz dans l'espace, traverse plus rapidement les pores fins, etc. Cela explique aussi sa haute conductivité thermique. C'est ainsi que le refroidissement par l'hydrogène d'un objet chauffé s'effectue six fois plus vite que par l'air.

D'après la théorie cinétique l'expression générale de la vitesse moyenne d'une particule de gaz est $v = 14\,530 \sqrt{T/M}$ cm/s, T étant la température absolue et M la masse moléculaire. Il s'ensuit que, toutes choses égales d'ailleurs, les *vitesses moyennes des molécules de différents gaz sont inversement proportionnelles aux racines carrées de leurs masses moléculaires*. En connaissant par expérience les vitesses de diffusion relatives (v) de deux gaz (qui sont directement proportionnelles aux vitesses moyennes de leurs molécules) et la masse moléculaire de l'un d'eux, on peut par l'équation $v_1 : v_2 = \sqrt{M_2} : \sqrt{M_1}$ trouver la masse moléculaire de l'autre.

* Ici et dans la suite de l'ouvrage F désigne le point de fusion et Eb le point d'ébullition des corps.

Les vitesses des molécules qui ont été considérées plus haut sont des vitesses *moyennes*. Les vitesses réelles des différentes molécules peuvent différer très sensiblement entre elles; à mesure que la température du gaz s'élève, on observe non seulement l'augmentation générale des vitesses, mais encore une distribution plus uniforme de ces vitesses entre les molécules (fig. 54). Bien que dans tous les cas l'immense majorité des particules soit animée de vitesses voisines de la moyenne, le gaz contient encore des molécules beaucoup plus rapides.

Les courbes de distribution des vitesses relatives à d'autres gaz ont une forme analogue

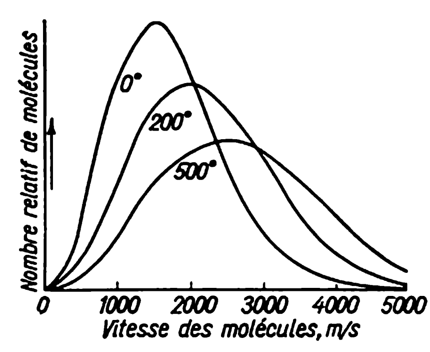


Fig. 54. Courbes de distribution des vitesses des molécules d'hydrogène

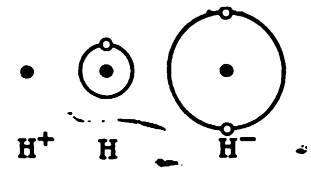


Fig. 55. Représentations schématiques de l'atome d'hydrogène et des ions hydrogène

à celles représentées fig. 54. Il va de soi que la valeur de la vitesse ne peut pas servir de caractéristique constante d'une molécule, elle ne reflète que son état à un instant donné. Quant à la probabilité d'une valeur déterminée de la vitesse, elle est identique pour toutes les molécules d'un gaz donné.

Les rôles chimiques que joue l'hydrogène sont extrêmement variés, et ses dérivés dits *hydrures* sont connus pour de nombreux éléments. L'atome d'hydrogène peut soit céder son électron unique en formant un ion positif (un proton nu), soit capter un électron en se transformant en un ion négatif possédant la même configuration électronique que l'hélium (fig. 55). Toutefois, le premier phénomène ne se réalise pas sous une forme pure, l'interaction de l'hydrogène avec les éléments non métalliques types donnant des liaisons intermédiaires au lieu des liaisons ioniques.

Par contre, on connaît des structures ioniques qui contiennent H^-. Les combinaisons de ce type se forment par interaction directe à chaud entre les métaux les plus actifs (Na, Ca, etc.) et l'hydrogène. Ces structures correspondent à des sels typiques qui ressemblent aux dérivés respectifs du fluor et du chlore. Vu leur instabilité vis-à-vis de l'eau et de l'air, ces corps n'ont pratiquement pas d'applications.

En formant des liaisons de caractère plus ou moins ionique, l'hydrogène se combine à de nombreux éléments non métalliques, notamment à l'oxygène, au chlore, au soufre, à l'azote, etc. Toutes ces combinaisons, à l'exception des corps oxygénés, seront examinées aux paragraphes consacrés à ces éléments respectifs.

L'hydrogène n'entretient pas la combustion de la plupart des combustibles. C'est ainsi qu'une bougie allumée s'éteint quand on la plonge dans une atmosphère d'hydrogène. L'oxygène, par contre, brûle dans l'hydrogène. On voit que le terme « entretenir la combustion » a un sens conventionnel. Généralement, cette notion est appliquée à la combustion des combinaisons du carbone.

L'hydrogène brûle aussi bien dans l'oxygène pur que dans l'air, le produit de la combustion étant l'eau. Quand on allume le mélange stœchiométrique * (« mélange tonnant ») d'hydrogène et d'oxygène, l'interaction devient explosive.

La formation de l'eau à partir des éléments est fortement exothermique :

$$2H_2 + O_2 = 2H_2O + 137 \text{ kcal}$$

Tout en se combinant directement à l'oxygène libre, l'hydrogène peut aussi s'en emparer lorsqu'il est uni à d'autres éléments. On obtient alors à partir d'un oxyde un élément libre, notamment par l'équation

$$CuO + H_2 = H_2O + Cu$$

Ces réactions où l'hydrogène agit en tant que *réducteur* n'interviennent qu'à chaud.

L'expérience montre que l'activité chimique de l'hydrogène augmente parfois très sensiblement. On l'observe notamment lorsque le réactif se trouve à l'endroit même où l'on prépare l'hydrogène (en faisant réagir, par exemple, le zinc avec l'acide). On expliquait l'activité accrue de l'hydrogène *naissant* par l'entrée en réaction de l'hydrogène atomique au lieu de l'hydrogène moléculaire. En effet, dans les réactions de préparation d'hydrogène ce sont ces atomes libres qui doivent se dégager en premier lieu. Or, si à l'endroit où ils se dégagent on place un corps capable de réagir, ce phénomène intervient sans formation préalable de molécules de H_2.

Cette interprétation a été confirmée lorsqu'on a réussi à obtenir le *monohydrogène* (ou l'hydrogène *atomique*) à l'état gazeux et à étudier sa réactivité. On a trouvé qu'il est beaucoup plus actif que l'hydrogène moléculaire. C'est ainsi qu'à la température et à la pression ordinaires il se combine au soufre, au phosphore, etc., réduit les oxydes de nombreux métaux, déplace certains métaux (Cu, Pb, etc.) de leurs sels et participe à d'autres réactions pour lesquelles

* En proportions: deux atomes H pour un atome O.

l'hydrogène moléculaire ordinaire, dans les mêmes conditions, se montre absolument inerte.

Le monohydrogène s'obtient en faisant agir les effluves sur l'hydrogène ordinaire. Une partie des molécules est alors dissociée en atomes qui, à pression réduite, ne se recombinent pas instantanément en molécules, ce qui permet d'étudier les propriétés chimiques de l'hydrogène atomique.

L'activité du monohydrogène devient compréhensible si on tient compte des considérations suivantes. Dans les réactions chimiques de l'hydrogène ordinaire, sa molécule doit se dissocier en atomes. Toutefois, cette dissociation est fortement endothermique:

$$H_2 + 104 \text{ kcal} = 2H$$

Il est évident que l'énergie dépensée pour cette réaction (*énergie de dissociation*) doit être compensée pour le compte de l'énergie libérée lors de l'interaction des atomes d'hydrogène avec le corps réagissant. On peut donc s'attendre à ce que les réactions de l'hydrogène, qui s'accompagnent d'un dégagement de chaleur inférieur à 104 kcal par deux atomes-grammes de cet élément, ne se déroulent pas spontanément. En cas d'interaction des corps avec le monohydrogène, pareille mise en œuvre d'énergie pour dissociation devient superflue. Pour cette raison, un nombre de réactions beaucoup plus considérable devient possible dans ce cas.

La quantité d'énergie libérée lors de la formation d'une molécule d'hydrogène explique sa stabilité dans les conditions ordinaires. Elle conduit, d'autre part, à l'idée de la *dissociation thermique* (décomposition par chauffage) de la molécule de H_2 à condition de lui conférer une quantité de chaleur suffisante. L'expérience montre qu'une dissociation thermique notable de l'hydrogène ne commence qu'à 2 000° environ et devient d'autant plus profonde que la température s'élève. Par contre, si la température baisse, les atomes d'hydrogène se recombinent en molécules.

La recombinaison des atomes d'hydrogène en molécules se déroule beaucoup plus rapidement à la surface des métaux qu'au sein du gaz même, le métal absorbe l'énergie libérée lors de la formation des molécules et s'échauffe jusqu'à des températures extrêmement élevées. Ce phénomène permet d'utiliser le monohydrogène pour le soudage industriel des métaux.

Le schéma de l'appareil qui est utilisé à cet effet est représenté fig. 56. On crée entre deux tiges de wolfram (tungstène) un arc électrique qu'on fait traverser par un courant d'hydrogène. Ce dernier arrive par des tubes concentriques aux tiges. Dans ce cas, une partie des molécules H_2 est dissociée en atomes qui se recombinent ensuite à la surface métallique disposée à faible distance de l'arc. On peut porter ainsi le métal à une température supérieure à 3 500° et réaliser un soudage rapide des pièces métalliques. Un gros avantage de la flamme d'hydrogène atomique consiste dans l'uniformité de chauffage qui permet de souder des éléments métalliques extrêmement fins.

Les applications pratiques de l'hydrogène sont extrêmement variées : il sert dans l'industrie chimique de matière première pour l'obtention de nombreux produits importants comme l'ammoniac ; dans les industries des combustibles il permet d'obtenir des essences de synthèse à partir de la houille, etc. Les hautes températures (jusqu'à 2 500°) qui accompagnent la combustion de l'hydrogène dans l'oxygène sont utilisées pour la fusion du quartz, etc.

On produit essentiellement l'hydrogène technique en faisant réagir à hautes températures l'oxyde de carbone avec la vapeur

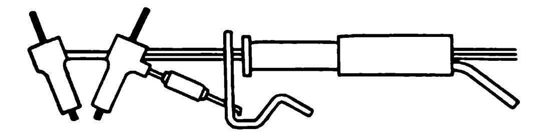


Fig. 56. Vue schématique d'un chalumeau à hydrogène atomique

d'eau (suivant la réaction $H_2O + CO = CO_2 + H_2$) ou en le séparant des gaz de four à coke par refroidissement énergique de ceux-ci. Parfois, on fait agir également la vapeur d'eau sur du fer porté au rouge ou bien on électrolyse l'eau. On transporte l'hydrogène fortement comprimé dans des bouteilles en acier.

§ 2. Atome d'hydrogène. Bien que le problème de la structure du plus simple des atomes, celui d'hydrogène, semblât résolu par le modèle planétaire proposé dès 1911, ce modèle portait en lui des contradictions intrinsèques. En effet, en vertu de l'électrodynamique classique, l'électron qui gravite autour du noyau doit rayonner en continu l'énergie sous forme d'ondes électromagnétiques. Il en découle deux conséquences importantes.

1. Par suite du rayonnement continu de l'énergie, le rayon de l'orbite décrite par l'électron doit devenir de plus en plus petit ; finalement, l'électron devrait retomber sur le noyau, ce qui conduirait à l'annihilation de l'atome.

2. Du fait de la variation *graduelle* de la vitesse de rotation de l'électron, le rayonnement électromagnétique de l'atome doit se composer d'une gamme ininterrompue de rayons de différentes longueurs d'onde. En d'autres mots, le spectre de l'hydrogène doit varier de façon *continue* et se composer de raies correspondant à des longueurs d'ondes quelconques.

Or, aucune de ces deux conclusions ne se vérifie en réalité : l'annihilation spontanée des atomes d'hydrogène n'intervient pas et le spectre visible de l'hydrogène se compose d'une série de raies isolées correspondant à des longueurs d'onde déterminées (fig. 57).

Ainsi, soit le modèle planétaire, soit la théorie fondée sur l'électrodynamique classique devraient être incorrects. En fait, tous deux exigent des retouches. Bien avant l'avènement du modèle planétaire de l'atome on avait refuté la thèse de la théorie électromagnétique classique de la lumière sur la continuité du rayonnement. « On peut de plein droit opposer à la thèse affirmant qu'il n'existe pas de bonds, mais uniquement des phénomènes continus, l'antithèse aux termes de laquelle les modifications s'effectuent

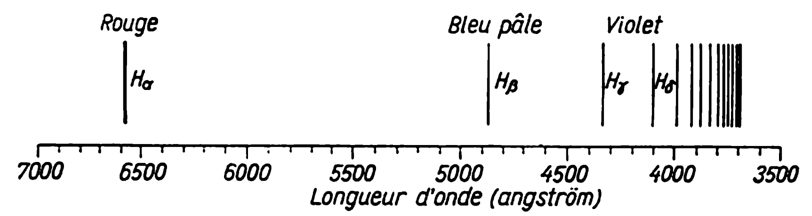


Fig. 57. Spectre visible de l'hydrogène (série de Balmer)

toujours par bonds, une série de petits bonds se succédant rapidement, fusionnant pour nous en un *phénomène apparemment continu* » (*Plékhanov*). Une telle antithèse fut la *théorie des quanta* due à Plank (1900).

En vertu de cette théorie l'énergie est rayonnée non d'une manière continue, mais par des portions déterminées qui sont des multiples d'un certain « quantum d'action » (h). Le quantum rayonné est d'autant plus grand que la fréquence des oscillations émises est élevée, c'est-à-dire que sa longueur d'onde est petite (II, § 2). Par exemple, le rayonnement violet possède une énergie supérieure à celle du rayonnement rouge. Dans le spectre électromagnétique (fig. 25) ce sont les rayons γ qui ont l'énergie maximale, tandis que l'énergie minimale appartient aux ondes hertziennes. La valeur du quantum d'énergie (E en ergs) de tout rayonnement électromagnétique peut être calculée par l'équation $E = h\nu$, h étant le quantum d'action ($6{,}62 \cdot 10^{-27}$ erg/s) et ν la fréquence du rayonnement considéré. La théorie des quanta a été confirmée par un très grand nombre de résultats expérimentaux. Elle est à présent universellement adoptée.

En partant des représentations planétaires et de la théorie des quanta, Bohr établit en 1913 un modèle d'atome d'hydrogène exempt des contradictions mentionnées plus haut. Ce modèle a été créé à base des considérations suivantes.

1. Le mouvement de rotation de l'électron autour du noyau peut s'effectuer non pas sur des orbites quelconques, mais seulement sur des *trajectoires bien déterminées*. Quand il décrit ces orbites privilégiées, l'électron ne rayonne pas.

2. L'orbite la plus voisine du noyau correspond à l'état le plus stable (l'état « normal » ou « stationnaire ») de l'atome. Par apport d'énergie extérieure à l'atome, l'électron peut passer à l'une des orbites plus éloignées, sa réserve d'énergie devenant d'autant plus grande que l'orbite décrite sera plus éloignée du noyau. En d'autres termes, un tel électron se trouvera à un *niveau d'énergie* plus élevé. On dit qu'un atome contenant un électron à l'un des niveaux d'énergie supérieurs est « excité » à la différence d'un atome à l'état normal.

3. L'absorption et l'émission d'énergie par l'atome n'interviennent que lorsqu'un électron passe d'une orbite à une autre. Dans ce cas, la différence entre l'énergie initiale (E_i) et l'énergie finale (E_f) est absorbée ou restituée sous la forme d'un quantum d'énergie émise (ou *photon*) correspondant à un rayonnement de fréquence définie par la relation $h\nu = E_i - E_f$.

Les notions qui viennent d'être exposées ont permis de calculer les rayons des orbites privilégiées décrites par un électron dans un atome d'hydrogène et répondant aux conditions de quantification. Ces rayons sont entre eux dans les mêmes rapports que $1^2 : 2^2 : 3^2 : 4^2 : \ldots n^2$. La grandeur n a reçu le nom de *nombre quantique principal*. Comme on le voit d'après ce qui précède, n peut prendre des valeurs différentes qui correspondent à la suite naturelle des nombres entiers.

Le rayon de l'orbite la plus voisine du noyau (correspondant à $n = 1$) a été trouvé pour l'hydrogène égal à 0,53 Å. L'électron la décrit à une vitesse d'environ 2 200 km/s. La fig. 58 représente les quatre premières orbites possibles de l'atome d'hydrogène. La vitesse à laquelle un électron gravite sur la deuxième orbite est deux fois plus petite que la précédente, la vitesse d'un électron sur la troisième est trois fois moindre, etc.

Le travail qu'il faut fournir pour arracher un électron d'atome d'hydrogène d'une orbite quelconque est inversement proportionnel au carré du nombre quantique principal de cette orbite. C'est ainsi qu'il est neuf fois plus facile d'arracher un électron qui décrit la troisième orbite qu'un électron décrivant la première.

Les fréquences calculées des rayonnements émis lors des sauts électroniques d'une orbite à l'autre coïncident presque exactement avec les fréquences des raies observées expérimentalement dans le spectre de l'hydrogène. Comme le montre fig. 59, les sauts électroniques des différentes orbites plus éloignées du noyau sur l'orbite correspondant à $n = 1$ répondent à la série de raies de la région ultraviolette du spectre, les sauts sur l'orbite correspondant à $n = 2$, aux raies de la série de Balmer (fig. 57), tandis que les sauts sur les orbites ayant $n = 3$, 4 et 5, aux trois séries de raies dans l'infrarouge. Les deux dernières de ces séries furent découver-

tes expérimentalement après que la théorie de l'atome d'hydrogène eut été établie et en partant de ses prévisions.

Si on communique à l'atome une énergie suffisante, on provoque son *ionisation*, c'est-à-dire sa désintégration en un électron et un ion chargé positivement (un proton dans le cas de l'hydrogène). L'énergie qu'il faut dépenser à cet effet correspond à $n = \infty$ (fig. 60) et s'appelle *énergie d'ionisation* (I). Elle a été déterminée en partant du spectre, et pour l'état normal de l'atome d'hydrogène elle est égale à 313 kcal par atome-gramme:

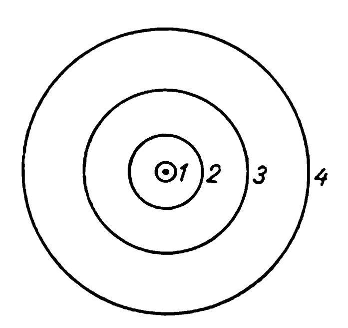


Fig. 58. Orbites électroniques possibles de l'atome d'hydrogène (selon Bohr)

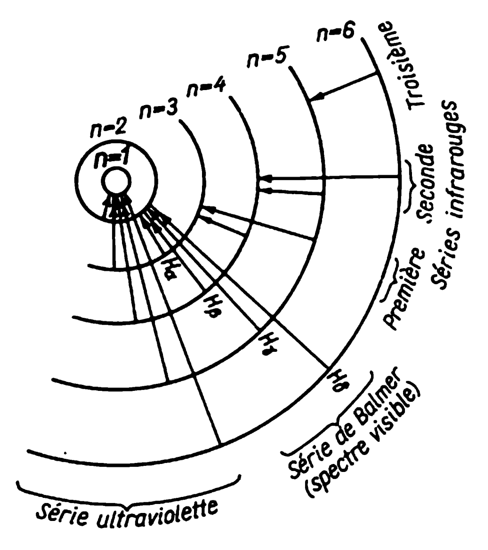


Fig. 59. Origines du spectre de l'hydrogène

$$H + 313\ \text{kcal} = H^{+} + \ominus$$

D'après la formule $I = 313/n^2$ l'énergie d'ionisation peut être calculée également pour les cas d'excitation de l'atome d'hydrogène.

Plus tard, la théorie de l'atome d'hydrogène a été développée par Sommerfeld (1916) qui a montré que l'électron peut se déplacer non seulement sur des orbites circulaires, mais encore sur des orbites elliptiques. Il a trouvé qu'à un même niveau d'énergie il correspond autant de types d'orbites possibles que le nombre quantique principal compte d'unités. C'est ce dernier qui définit la dimension du grand axe de la famille d'ellipses données (ou du rayon dans le cas particulier du cercle). La valeur du petit axe est définie par le *nombre quantique azimutal* (k) qui prend également des valeurs entières consécutives, mais ne peut dépasser celles du nombre quantique principal.

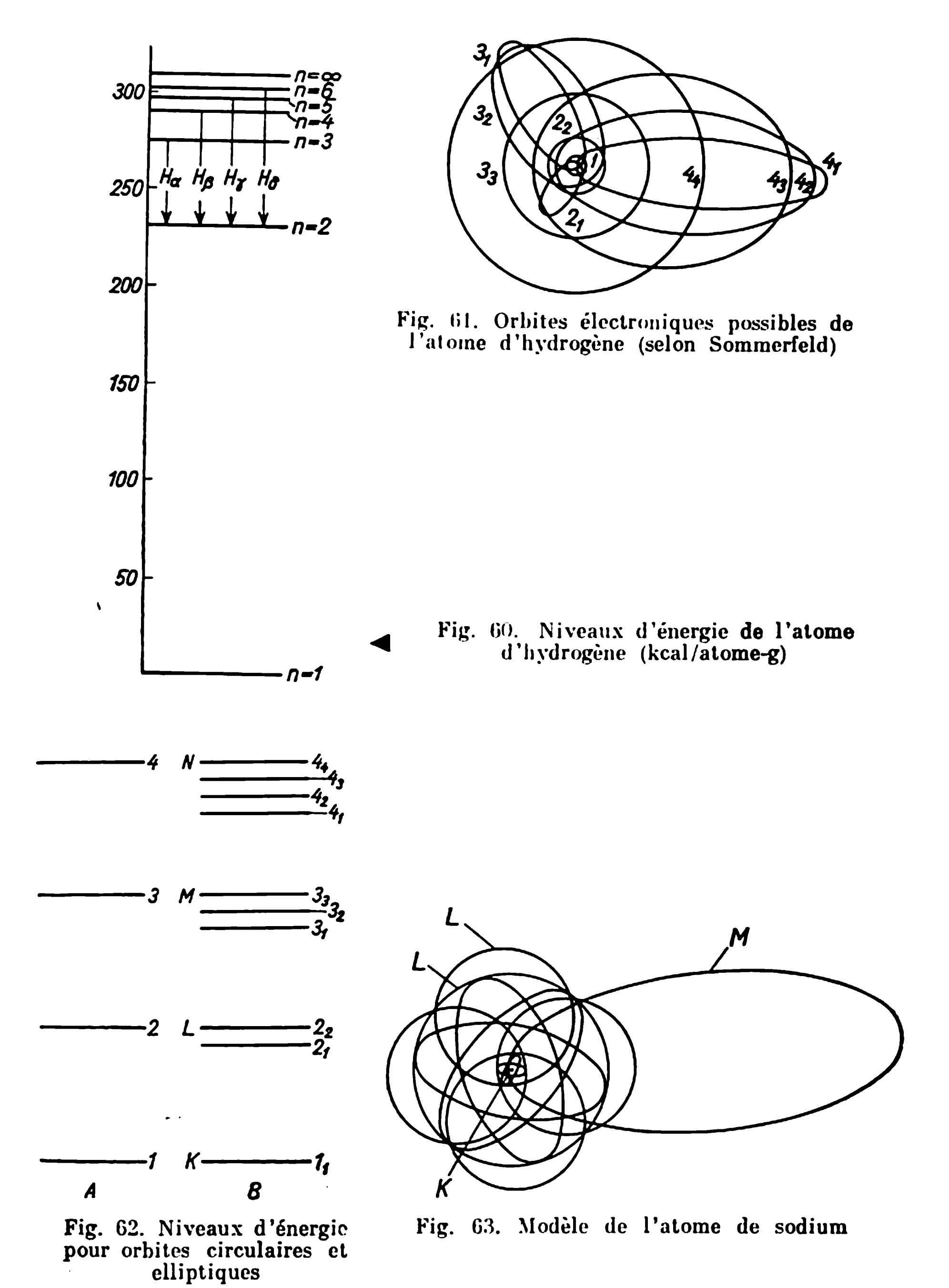


Fig. 60. Niveaux d'énergie de l'atome d'hydrogène (kcal/atome-g)

Fig. 61. Orbites électroniques possibles de l'atome d'hydrogène (selon Sommerfeld)

Fig. 62. Niveaux d'énergie pour orbites circulaires et elliptiques

Fig. 63. Modèle de l'atome de sodium

Pour le grand axe de l'ellipse on a la relation $a = n^2r$, tandis que pour le petit axe on a $b = nkr$, r étant le rayon de l'orbite à l'état normal de l'atome (0,53 Å). C'est ainsi que pour le nombre quantique principal égal à 3, trois types d'ellipses sont possibles. Ils sont caractérisés par les notations 3_1, 3_2 et 3_3 qui montrent que les rapports du grand axe au petit axe sont respectivement égaux à 3 : 1 ; 3 : 2 et 3 : 3. Dans ce dernier cas, on a une ellipse particulière qu'est l'orbite circulaire considérée comme la seule variante dans la théorie primitive.

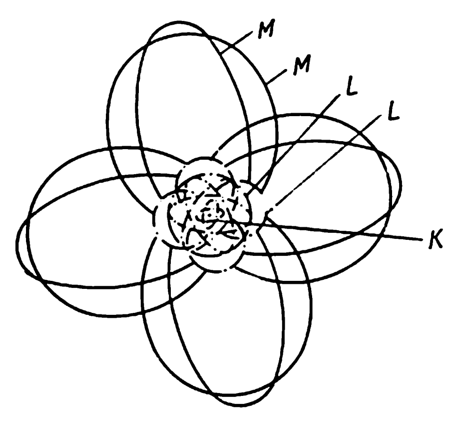


Fig. 64. Modèle de l'atome d'argon

Un modèle des orbites électroniques possibles de l'atome d'hydrogène selon Sommerfeld est représenté fig. 61. Les niveaux d'énergie correspondant à chacune d'elles sont confrontés fig. 62 (B) avec des niveaux correspondant seulement aux orbites circulaires (A). La mise au point du modèle de l'atome d'hydrogène effectuée par Sommerfeld a permis d'expliquer la structure fine des raies spectrales.

On voit (fig. 62) que le niveau d'énergie minimal caractérise les orbites elliptiques les plus allongées. Ce sont elles qui se saturent en premier lieu d'électrons lors de la constitution de chaque couche nouvelle dans les atomes à cortège *multiélectronique*. Quant aux *couches électroniques* (ensembles d'électrons correspondant à une même valeur du nombre quantique principal), elles sont souvent désignées d'après leur ordre d'éloignement du noyau par les lettres K, L, M, N, O, P, Q. On a représenté fig. 63 le modèle de l'atome de sodium où les couches K et L sont saturées, alors que la couche M ne commence qu'à se peupler. Le seul électron de cette couche est relié au noyau beaucoup plus faiblement que les autres et agit alors en tant qu'électron de valence. La fig. 64 représente le modèle

de l'atome d'argon dans lequel la couche M a été complétée à huit électrons. L'élément suivant, le potassium, possède dans la couche N une orbite aussi allongée que le sodium dans sa couche M.

Chez les atomes lourds les raies du spectre visible sont conditionnées par les sauts des électrons les plus périphériques, tandis que les sauts dans des couches plus profondes provoquent des raies ultraviolettes ou des rayons X. On entend par *énergie d'ionisation* de ces atomes l'énergie nécessaire à arracher un électron lié de la manière la moins ferme, c'est-à-dire un des électrons occupant les orbites les plus extérieures.

On exprime souvent le travail nécessaire à l'arrachement d'un électron appartenant à un atome, en indiquant son *potentiel d'ionisation*. On entend par ce dernier la tension minimale du champ électrique en volts pour laquelle un électron libre accéléré par ce champ devient capable de provoquer l'ionisation de l'atome considéré (en chassant son électron périphérique). C'est ainsi que le potentiel d'ionisation de l'atome d'hydrogène est égal à 13,6 V. Le potentiel d'ionisation est lié à l'énergie d'ionisation par une relation simple: *énergie d'ionisation* (kcal/mole) = *potentiel d'ionisation* (en volts) × 23,05. Pour cette raison, le travail d'ionisation des atomes peut être exprimé au besoin aussi bien sous forme d'énergie d'ionisation que sous forme de potentiel d'ionisation.

Les notions qui viennent d'être exposées sans contredire les modèles atomiques simplifiés (fig. 36) ne font que les préciser. En effet, la distribution des électrons entre couches est conservée dans les modèles de Bohr-Sommerfeld et correspond à celle qui a été indiquée au paragraphe précédent. Il va sans dire que tous les modèles ne relatent pas la structure des atomes correspondants dans toute sa complexité. Cependant, ils donnent une idée correcte de certains traits principaux de cette structure, et c'est bien ainsi qu'il faut les considérer.

Depuis le milieu des années vingt on dénote dans les théories de la structure atomique un progrès marqué dû à des conceptions physiques nouvelles introduites par Louis de Broglie (1924). Si de la théorie quantique il découlait (fait expérimentalement confirmé par l'étude des chocs entre les photons et les électrons) que *chaque onde électromagnétique possède simultanément les propriétés d'une particule*, la théorie proposée par de Broglie montre qu'il existe également le phénomène inverse: *chaque particule en mouvement possède simultanément les propriétés d'une onde.*

On obtient une relation quantitative entre les propriétés ondulatoires et corpusculaires de la matière par la *formule de de Broglie*: $\lambda = h/mv$, h étant un quantum, m la masse de la particule, v sa vitesse et λ la longueur d'onde correspondante. En partant de cette équation, on peut calculer la masse d'un quantum d'énergie rayonnante ($v = c = 3{,}00 \cdot 10^{10}$ cm/s) qui correspond à toute longueur d'onde. On peut calculer, d'autre part, la longueur d'onde caractéristique d'une particule de masse et de vitesse données. C'est ainsi que le photon, qui répond à la raie H_α de la série de Balmer

(λ = 6 563 Å = 6,563·10^{-5} cm), a une masse de $m = 3 \cdot 10^{-33}$ g, c'est-à-dire qu'il est environ 300 000 fois plûs léger que l'électron. D'autre part, un électron dont la vitesse est d'environ 6·10^8 cm/s est caractérisé par une longueur d'onde $\lambda = 1{,}21 \cdot 10^{-8}$ cm = 1,21 Å, longueur d'onde propre aux rayons X.

Cette conséquence de la théorie a bientôt trouvé une confirmation expérimentale directe: on a trouvé qu'un faisceau d'électrons dirigé sur un cristal subit une diffraction analogue à celle des rayons X. Un peu plus tard, des faits identiques ont été constatés pour les atomes d'hydrogène et d'hélium. La diffraction étant une propriété caractéristique des *ondes*, les résultats cités confirment la justesse des considérations qui viennent d'être examinées.

La *mécanique ondulatoire* qui s'est développée en partant de ces notions aborde le problème de la structure des atomes du point de vue du *principe d'indétermination* ou *d'incertitude* (Heisenberg, 1925). Selon ce savant, le caractère du mouvement d'un électron ne peut être en principe fixé de manière précise. Il s'ensuit que la représentation modèle de l'atome avec ses orbites électroniques *déterminées* doit être remplacée par une image n'appréciant que la *probabilité* de présence d'un électron dans un point déterminé de l'espace. L'évaluation même de cette probabilité, bien qu'effectuée en partant des données structurales, se fait par une voie purement mathématique au moyen de l'équation de Schrödinger (1926).

L'étude des problèmes atomiques par la mécanique ondulatoire a permis de répondre à un certain nombre de questions qui restaient à élucider. Elle a fourni, en outre, des résultats quantitatifs avec une précision sensiblement meilleure. En s'écartant, toutefois, des catégories concrètes, la mécanique ondulatoire perd de sa valeur didactique.

§ 3. Equilibre chimique. Si on mélange l'hydrogène et l'oxygène gazeux dans les conditions ordinaires, ces gaz ne réagissent pratiquement pas. C'est seulement par chauffage du mélange des gaz que l'on obtient la formation de quantités notables d'eau. Il a été établi par voie expérimentale qu'à 400° la combinaison totale d'hydrogène à l'oxygène demande 80 jours et à 500° 2 heures, tandis qu'à 600° la réaction est explosive, c'est-à-dire intervient instantanément.

Ainsi, la vitesse de formation de l'eau à partir des éléments, c'est-à-dire la vitesse de la réaction, dépend sensiblement des conditions extérieures. Pour étudier *quantitativement* cette relation, il faut préciser les unités de mesure. *La vitesse d'une réaction chimique est caractérisée par la variation de la concentration des réactifs par unité de temps.* On exprime le plus souvent la concentration par le nombre de molécules-grammes (ou moles) par litre, le temps en secondes, minutes, etc., suivant la vitesse de la réaction considérée.

En étudiant un objet quelconque, on l'isole d'une certaine manière de l'espace ambiant. *Un corps ou un mélange de corps contenus dans une enceinte limitée* (dans un récipient fermé par exemple) s'appellent en chimie *système*. Les corps qui constituent un système donné portent le nom de ses composants ou constituants. On suppose que le système considéré est un gaz ou une solution.

Les molécules appartenant à un système ne peuvent réagir que lors des collisions. Plus ces collisions seront fréquentes, plus la réaction interviendra rapidement. Or, le nombre de collisions (ou chocs) dépend en premier lieu des concentrations des réactifs: il s'ensuit que plus ces concentrations seront élevées, plus le nombre de collisions sera grand. On peut prendre comme exemple, illustrant l'influence de la concentration, la combustion de corps variés dans l'air (qui contient environ 20 % d'oxygène) ou dans l'oxygène pur. Cette réaction se déroule dans le second cas plus énergiquement.

L'influence de la concentration sur la vitesse des réactions chimiques est exprimée sous une forme générale par la **loi d'action de masse** (due à Guldberg et Waage, 1867). Cette loi énonce que la *vitesse d'une réaction chimique est directement proportionnelle au produit des concentrations des corps qui réagissent.* C'est ainsi que pour la réaction $A + B = C$ nous avons $v = k[A] \cdot [B]$, v étant la vitesse et k le coefficient de proportionnalité (*constante de vitesse*). $[A]$ et $[B]$ sont les concentrations des corps A et B. Si plusieurs particules d'un corps quelconque réagissent simultanément, sa concentration doit être élevée à une puissance, l'exposant étant égal au nombre de particules qui entrent dans l'équation de la réaction. Ainsi, l'expression de la vitesse de la réaction $2H_2 + O_2 = 2H_2O$ sera: $v = k[H_2]^2 \cdot [O_2]$.

Dans les mélanges gazeux ou dans les solutions, des particules quelconques peuvent entrer en collision, il en va tout autrement pour les phénomènes qui interviennent en participation d'un *solide*: seules peuvent entrer en réaction les particules qui se trouvent à sa surface. Il s'ensuit que la vitesse du phénomène dépend dans ce cas non point de la concentration volumique mais de la *grandeur de la surface.* Les conditions pour que la réaction puisse se dérouler seront d'autant plus favorables que le solide sera plus morcelé.

Outre les concentrations des réactifs, la vitesse de la réaction subit l'influence de la *température.* En effet, lorsque la température s'élève, la vitesse de mouvement des molécules s'accroît et le nombre de chocs entre ces molécules augmente.

L'expérience montre que *lorsque la température augmente de 10°, la vitesse de la plupart des réactions passe environ au triple.* Or, d'après la théorie cinétique, l'augmentation du nombre de chocs avec l'élévation de température est peu considérable et ne correspond nullement à de telles accélérations des réactions.

Cette divergence entre la théorie et les données expérimentales n'est toutefois qu'apparente. En effet, une réaction chimique ne doit pas intervenir obligatoirement à *chaque* collision entre les particules réagissantes. Il peut y avoir des collisions qui laissent les molécules intactes. Seules les collisions entre des molécules

suffisamment actives, c'est-à-dire possédant une grande réserve d'énergie, entraînent une interaction chimique.

Le nombre relatif de chocs utiles dépend en premier lieu de la nature des réactifs. Il s'ensuit qu'à égalité du nombre total de chocs entre les molécules, les vitesses des réactions peuvent différer sensiblement entre elles. D'autre part, l'élévation de la température accroît non seulement le nombre total de chocs, mais augmente brutalement celui de collisions utiles, ce qui explique l'accélération rapide des réactions sous l'effet du chauffage. Chez les différents corps le nombre des molécules actives augmente dans ce cas différemment. De là viennent les différences d'accélération observées.

Le nombre qui caractérise l'accélération d'une réaction quand on élève la température de 10° est fréquemment désigné comme *coefficient de température de la réaction*. Dans l'immense majorité des réactions, la valeur de ce coefficient dans les conditions normales est comprise entre 2 et 4. A mesure que la température s'élève, ce coefficient diminue régulièrement en tendant peu à peu vers l'unité.

Si on part de la valeur moyenne du coefficient de température (3), l'élévation de la température d'une certaine valeur initiale (t_i) à une certaine valeur finale (t_f) accélère la réaction de 3^w fois, w étant égal à $(t_f - t_i) : 10$. C'est ainsi que par élévation de la température de 100° elle augmente de 59 000 fois. Or, le nombre de collisions des molécules par unité de temps augmente proportionnellement à $\sqrt{T}$, T étant la température absolue. Si on porte la température de 0° à 100°, le nombre de collisions augmente de $\sqrt{373} : \sqrt{273} = 1{,}2$ fois.

La durée du contact entre les molécules lors des collisions est de l'ordre de 10^{-12} s. En un laps de temps aussi court, seules les particules suffisamment actives peuvent réagir entre elles.

Parmi ces molécules *actives* on peut classer celles qui sont les plus « rapides », c'est-à-dire qui possèdent au moment du choc une énergie cinétique suffisamment élevée (voir fig. 54). Ce peuvent être également des molécules excitées dont certains électrons ne se trouvent pas dans un état normal, mais à un niveau énergétique plus élevé. Enfin, sont actives toutes les molécules dont la structure interne (c'est-à-dire la distance entre les noyaux atomiques, etc.) au moment du choc diffère de la structure la plus stable. Dans tous ces cas, c'est l'énergie excédentaire de la molécule qui conditionne son activité chimique accrue.

L'énergie nécessaire pour activer les particules initiales s'appelle *énergie d'activation* de la réaction considérée. Ainsi qu'on le voit fig. 65, l'énergie dépensée pour faire passer les produits initiaux (I) à l'état actif (A) est ensuite entièrement ou partiellement libérée quand on passe aux produits finals (F). Pour cette raison, la *chaleur* de la réaction définie par la différence entre les énergies des produits initiaux et finals ne dépend pas de l'énergie d'activation.

D'autre part, l'énergie d'activation qui peut prendre selon les cas des valeurs très variées est le facteur fondamental qui conditionne la *vitesse* de la réaction : plus l'énergie d'activation est élevée, moins il y a de molécules qui la possèdent à la température donnée, la réaction se déroulant d'autant plus lentement. En général, les phénomènes à énergies d'activation inférieures à 10 kcal/mole interviennent à la température ordinaire à des vitesses plus élevées, tandis que les réactions dont les énergies d'activation dépassent 30 kcal/mole se développent à des vitesses très basses.

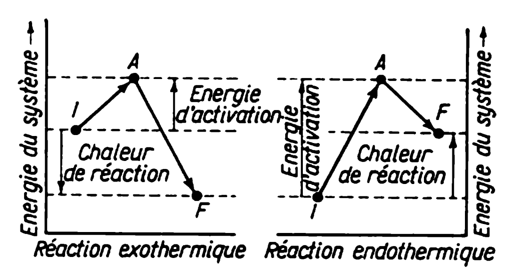


Fig. 65. Marche des réactions activées

La valeur de l'énergie d'activation influe également sur le coefficient de température. Les valeurs de ce coefficient égales à 2, 3 et 4 aux températures ordinaires correspondent à des énergies d'activation de 14, 21 et 28 kcal/mole.

Si à 1 000°, l'hydrogène et l'oxygène forment l'eau par explosion, à 5 000°, par contre, l'eau se dissocie de façon explosive en hydrogène et oxygène. Représenté schématiquement, ce phénomène se déroule comme suit :

$$\text{hydrogène} + \text{oxygène} \underset{\text{à } 5\,000^\circ}{\overset{\text{à } 1\,000^\circ}{\rightleftarrows}} \text{eau}$$

A des températures déterminées les deux réactions sont possibles. C'est ce qui a lieu en effet dans l'intervalle de 2 000 à 4 000° lorsqu'on assiste *simultanément* à la formation de molécules d'eau à partir d'hydrogène et d'oxygène et à la dissociation d'autres molécules d'eau en hydrogène et en oxygène. Dans ces conditions, la réaction de l'hydrogène avec l'oxygène devient sensiblement **réversible**. On appelle ***réversibles les réactions qui interviennent simultanément dans des sens opposés.*** Pour les symboliser au lieu du signe =, on se sert souvent de flèches dirigées en sens inverses :

$$2H_2 + O_2 \rightleftarrows 2H_2O$$

Pour les vitesses des deux réactions inverses correspondant au schéma donné on peut écrire les équations suivantes:

$$v_1 = k_1 [H_2]^2[O_2] \quad \text{et} \quad v_2 = k_2 [H_2O]^2$$

Si $v_1 > v_2$, il se formera alors par unité de temps plus de molécules d'eau qu'il ne s'en dissociera. Si $v_1 < v_2$, il va se dissocier plus de molécules qu'il ne s'en formera. Enfin, si $v_1 = v_2$, les nombres de molécules qui se dissocient et qui se forment par unité de temps seront égaux.

Admettons qu'on ait porté à 3000° un mélange d'hydrogène et d'oxygène. Au premier instant, il n'existe pas encore de molécules d'eau et $v_2 = 0$. Par contre, la vitesse v_1 est élevée étant donné qu'il y a beaucoup de molécules d'hydrogène et d'oxygène. A l'instant suivant, quand une partie de ces molécules auront réussi à se combiner, la vitesse v_2 devient notable, alors que la vitesse v_1 tombe quelque peu (étant donné que les concentrations de l'hydrogène et de l'oxygène deviennent moindres). A mesure que l'eau continue à se former, v_2 augmente, tandis que v_1 diminue. Il arrive finalement un moment où les deux vitesses viennent à égalité.

Si on part non point de l'hydrogène et de l'oxygène mais de l'eau, on arrive à des résultats identiques. Dans les deux cas, lorsque les vitesses des deux réactions viennent à égalité, il s'établit un **équilibre chimique** caractérisé extérieurement par le fait que les concentrations de l'hydrogène, de l'oxygène et de la vapeur d'eau, toutes choses égales d'ailleurs, restent constantes pendant un temps illimité.

Il découle de ce qui vient d'être considéré que l'*équilibre chimique est un équilibre dynamique*: il est conditionné non point par le fait que le phénomène s'arrête une fois parvenu à l'équilibre, mais par ce que les deux réactions inverses se déroulent à des vitesses *égales*. On assiste sans cesse à la formation et à la décomposition des molécules d'eau. Mais le nombre de molécules qui se forment par unité de temps est égal au nombre de molécules qui se décomposent. C'est la raison pour laquelle il semble que le système ne subit pas de modifications.

Pour étudier les équilibres chimiques, on emploie un certain nombre de procédés variés dont le « figeage » des équilibres. Ce procédé s'appuie sur le fait qu'à des températures suffisamment basses la vitesse des réactions tombe pratiquement à zéro. Si, par exemple, on forme un mélange d'hydrogène et d'oxygène dans un tube de métal réfractaire et qu'on le maintient pendant un certain temps à 2 000°, il s'établit dans ce tube un équilibre, correspondant à cette température, entre les gaz de départ et la vapeur d'eau. En refroidissant rapidement le tube, l'équilibre ne pourra se déplacer. Il ne se déplacera pas non plus par la suite, étant donné l'extrême lenteur des réactions aux basses températures. Grâce à cela, l'analyse du contenu du tube donnera des résultats correspondant à l'état d'équilibre à 2 000°. Pour contrôler, on répétera

l'expérience en atteignant l'équilibre du côté opposé. Dans notre exemple. on introduira initialement dans le tube de l'eau et non un mélange d'hydrogène et d'oxygène. Les résultats des deux expériences devront coïncider, étant donné que la même position d'équilibre est également accessible en partant des côtés opposés.

En se servant des expressions établies plus haut pour les vitesses de la réaction directe et de la réaction inverse, on peut aborder la notion importante de la *constante d'équilibre*. On a à l'équilibre $v_1 = v_2$ d'où on tire

$$k_1 [H_2]^2 [O_2] = k_2 [H_2O]^2$$

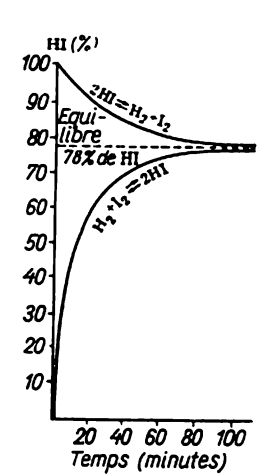


Fig. 66. Etude d'un équilibre (abordée de deux côtés opposés)

Pour séparer les concentrations et les constantes de vitesse, divisons l'équation membre à membre par $k_2 [H_2]^2 [O_2]$ et nous obtenons

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{[H_2O]^2}{[H_2]^2[O_2]}$$

Or, le quotient de la division d'une constante par une autre (dans les conditions extérieures constantes) est également une grandeur constante. On l'appelle *constante d'équilibre* que l'on désigne par K. Ainsi, on a

$$\frac{[H_2O]^2}{[H_2]^2[O_2]} = K$$

Il découle de ce qui vient d'être dit une *règle pratique* pour l'établissement des expressions des constantes d'équilibre: on écrit au numérateur de la fraction le produit des concentrations des corps correspondant au membre droit de l'équation de la réaction, alors qu'au dénominateur on écrit le produit relatif au membre gauche (ou *vice versa*). La concentration de chaque corps entre dans l'équation avec un exposant égal au nombre de ses particules mises en jeu dans l'équation de la réaction. La valeur numérique de la constante caractérise l'état d'équilibre à la température donnée et reste invariable lorsqu'on modifie les concentrations des réactifs.

A titre d'exemple le plus simple, illustrant la détermination expérimentale de la constante d'équilibre, on pourrait citer les résultats obtenus à 445° pour la réaction $H_2 + I_2 \rightleftarrows 2HI$. La fig. 66 montre qu'en abordant l'équilibre de deux côtés opposés, on obtient dans le système considéré au bout de 2 heures environ le même état d'équilibre : 78 % de HI, 11 % de H_2 et 11 % de I_2 (vapeur) en p. cent volumiques. Les valeurs des concentrations d'équilibre trouvées par expérience (en moles par litre) pour des

rapports non stœchiométriques des réactifs ainsi que les valeurs de la constante d'équilibre qui en ont été tirées sont indiquées ci-dessous:

$$\frac{[H_2][I_2]}{[HI]^2} = K$$

$[H_2]$	0,0268	0,0099	0,0032	0,0017	0,0003
$[I_2]$	0,0002	0,0020	0,0078	0,0114	0,0242
$[HI]$	0,0177	0,0328	0,0337	0,0315	0,0202
K	0,017	0,018	0,022	0,020	0,018

Comme le montrent les données indiquées, malgré les variations notables des concentrations relatives de H_2 et de I_2, la constance de K est satisfaisante. On peut adopter pour K une valeur moyenne égale à 0,02.

Les calculs des constantes d'équilibre constituent l'un des domaines les plus importants de la chimie physique. Même à titre qualitatif l'expression de la constante d'équilibre donne des indications précieuses sur l'influence mutuelle des concentrations des différents constituants qui forment un système en équilibre.

Supposons que l'on introduise un excès d'hydrogène dans le système $2H_2 + O_2 \rightleftarrows 2H_2O$. L'invariabilité de la constante d'équilibre ne pourra être maintenue dans ce cas que si la concentration d'oxygène tombe et que celle de la vapeur d'eau augmente. Pratiquement, cela signifie que si on cherche à utiliser au mieux l'oxygène dans des conditions données, il faudra élever la concentration d'hydrogène. D'autre part, si on veut utiliser plus complètement l'hydrogène, il faudra introduire dans le système un excès d'oxygène.

On peut parfois arriver au même effet (meilleure utilisation de l'un des réactifs) en réduisant la concentration de l'autre corps réagissant. Admettons que le système $2H_2 + O_2 \rightleftarrows 2H_2O$ soit contenu dans une enceinte imperméable à la vapeur d'eau et à l'oxygène, mais perméable à l'hydrogène. Dans ce cas, ce dernier s'échappera du système, et la valeur du dénominateur dans l'expression de la constante d'équilibre diminuera. K devant rester constant, il s'ensuivra inévitablement une décomposition plus poussée de la vapeur d'eau et l'accumulation dans l'enceinte de l'oxygène libre.

Jusqu'ici nous avons considéré les systèmes en équilibre dans des conditions invariables. L'influence exercée par les variations des facteurs extérieurs a été exprimée dans le **principe du déplacement de l'équilibre** établi en 1884 par H. Le Chatelier. Ce principe peut être exprimé de la manière suivante: *un système en équilibre, soumis à une action extérieure, évolue dans le sens indiqué par cette action de façon à la réduire ou à l'annihiler.*

L'expression générale du principe de déplacement de l'équilibre est bien illustrée par l'exemple du système mécanique suivant. Soit un ressort encastré dans un support fixe. Abandonné à lui-même, ce système est en équilibre. Si on applique une force extérieure pour comprimer ou allonger le ressort, l'équilibre du système se déplacera dans le sens indiqué par cette action: le ressort se rétrécira ou s'allongera respectivement. Cependant, ce phénomène s'accompagnera d'une augmentation progressive de sa force élastique à mesure que le ressort se déformera. Autrement dit, le système deviendra le siège d'une réaction en développement. Il arrivera finalement un moment où cette réaction deviendra égale à l'action extérieure. Il s'établira alors un nouvel équilibre du ressort comprimé ou détendu. Cet équilibre sera déplacé par rapport à l'état initial dans le sens indiqué par l'action extérieure. Le principe de déplacement de l'équilibre a une portée générale, et c'est bien pour cela que son expression générale est un peu vague. Nous examinerons ci-dessous ses applications à la température et à la pression, facteurs extérieurs, qui jouent un rôle essentiel en chimie.

L'équation $2H_2 + O_2 \rightleftarrows 2H_2O + 137$ kcal montre que la combinaison de l'hydrogène à l'oxygène s'accompagne d'une libération de chaleur, alors que la dissociation de l'eau en éléments donne lieu à une absorption de chaleur. Si ce système est en équilibre à une certaine température et que nous commençons à le chauffer, l'équilibre se déplacera graduellement vers les concentrations croissantes de l'hydrogène et de l'oxygène libres. Or, d'après la loi d'action de masse la réaction de combinaison intervient avec libération de chaleur, c'est-à-dire que le système devient le siège d'une résistance accrue. Un équilibre nouveau ne s'établira qu'au cas où les concentrations de l'hydrogène et de l'oxygène libres deviendraient suffisamment élevées, pour que la quantité de chaleur libérée au cours de leur combinaison soit égale à la quantité de chaleur fournie simultanément de l'extérieur.

Plus on fournit de chaleur au système et plus on favorise la dissociation de l'eau, réaction endothermique. Par contre, si en le refroidissant on prélève de la chaleur au système, on entrave la dissociation de l'eau et on favorise une combinaison plus complète de l'hydrogène à l'oxygène, c'est-à-dire la réaction exothermique. Il s'ensuit que *si on chauffe un système en équilibre, son équilibre se déplacera dans le sens de la réaction endothermique et si on le refroidit, on déplacera l'équilibre dans le sens de la réaction exothermique.*

Dans le cas du système gazeux $2H_2 + O_2 \rightleftarrows 2H_2O$ le membre gauche de l'équation contient trois molécules et le membre droit deux molécules. En appliquant la loi d'Avogadro, on trouve que si toute la vapeur d'eau se décomposait en hydrogène et en oxygène, le système occuperait trois volumes, tandis que si la dissociation

n'avait pas lieu, il occuperait deux volumes. En fait, le nombre de volumes occupés par le système devrait avoir une certaine valeur intermédiaire dépendant de l'état d'équilibre, le déplacement de ce dernier dans le sens de la formation de la vapeur d'eau entraînant une réduction de volume, tandis que le déplacement dans le sens de sa dissociation entraîne, au contraire, une augmentation de volume.

Une modification de la *pression* extérieure agissant sur le système gazeux entraîne une variation correspondante de son *volume*. Si on augmente la pression, le volume diminuera, si on réduit la pression, il doit augmenter. Admettons que la pression exercée sur le système s'élève. L'équilibre se déplace alors dans le sens de la formation de la vapeur d'eau, c'est-à-dire que la concentration relative de la vapeur augmente. Or, d'après la loi d'action de masse la dissociation de la vapeur d'eau en éléments qui intervient avec une augmentation de volume s'accélère de façon concomitante. Il en découle une augmentation de résistance opposée par le système. Le nouvel état d'équilibre s'établit pour une concentration de la vapeur d'eau telle que la pression créée par le système devienne égale à celle qu'il subit de l'extérieur.

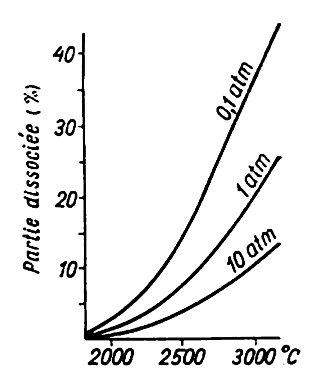


Fig. 67. Equilibre de dissociation thermique de l'eau

Ainsi, lorsqu'on augmente la pression extérieure agissant sur le système $2H_2 + O_2 \rightleftharpoons 2H_2O$, l'équilibre se déplace vers la formation de l'eau, tandis que si on la réduit, il se déplace vers la dissociation de l'eau. La fig. 67 montre *l'équilibre de dissociation* de l'eau (c'est-à-dire de sa *décomposition réversible*) en hydrogène et en oxygène aux différentes températures et pressions. En comparant les taux de dissociation à une température quelconque on peut se rendre compte de l'influence de l'augmentation ou de la diminution de pression.

Tout comme dans la dissociation de l'eau, la pression extérieure influe sur les positions de l'équilibre de toutes les autres réactions réversibles entre les gaz qui interviennent avec variation de volume due à la différence entre les nombres de molécules dans le membre gauche et le membre droit de l'équation.

Il découle de là une formulation du principe de déplacement des équilibres appliquée à l'influence de la pression sur l'équilibre des *réactions réversibles en phase gazeuse: quand la pression s'élève, l'équilibre se déplace vers la formation d'un nombre moindre de molécules et quand la pression diminue, l'équilibre se déplace vers*

la formation d'un nombre plus grand de molécules. Si le nombre total de molécules des membres gauche et droit de l'équation de la réaction reste identique, les variations de pression n'influeront pas sur la position de l'équilibre chimique.

Etant donné que les volumes occupés par les corps solides et liquides ne varient que très faiblement au cours de la réaction, les variations de pression n'influent pratiquement pas sur le déplacement de l'équilibre dans les systèmes « condensés » de ce genre. Dans les cas mixtes où des corps dans des états différents se trouvent en équilibre, *seul* le nombre de molécules des *gaz* dans les conditions de l'expérience est pratiquement à prendre en compte pour l'équilibre.

Exemple. Soit le système $CO_2 + C \rightleftharpoons 2CO$. Si on calcule d'une façon purement formelle le nombre de particules (2 à gauche et 2 à droite), on pourrait conclure que la pression n'influe pas sur l'équilibre du système donné. Or, seuls CO_2 et CO sont des gaz (alors que C est un solide). Pour cette raison, l'augmentation de la pression déplacera l'équilibre à gauche et la diminution de la pression, à droite.

Si l'équilibre d'une réaction réversible quelconque est très fortement déplacé dans un sens, elle se présente dans les conditions données comme *irréversible*, c'est-à-dire capable de se déplacer dans un seul sens. Ainsi, lorsque l'hydrogène se combine à l'oxygène à 600°, il nous semble qu'il ne reste absolument pas de molécules libres d'hydrogène et d'oxygène. En fait, ces molécules sont présentes en quantités infimes, et par unité de temps il en naît autant à partir de l'eau qu'il s'en recombine pour donner de l'eau.

Ainsi, en réalité, les réactions réversibles existent comme telles dans toute la plage des températures où peuvent exister les corps considérés. Pratiquement, la réversibilité n'apparaît que dans un intervalle beaucoup plus restreint, notamment pour la formation de l'eau (à la pression ordinaire) entre 2 000 et 4 000°.

Si on considère les faits sous cet aspect général, l'immense majorité des phénomènes chimiques sont du type des réactions réversibles, dont l'équilibre est tellement déplacé que leur réversibilité reste pratiquement indécelable tant que les conditions extérieures ne varieront en rapport. C'est cette abondance des réactions réversibles qui explique leur rôle capital pour l'étude des équilibres et des conditions présidant aux déplacements de ces derniers.

§ 4. **Eau.** La quantité totale de l'eau existant sur le globe terrestre est évaluée à $2 \cdot 10^{18}$ tonnes. Près des $^3/_5$ de cette masse se trouvent dans les océans et les mers. Une partie relativement faible des autres $^2/_5$ constitue les glaces, les eaux des continents et la vapeur d'eau atmosphérique, la majeure partie entrant dans la composition des corps solides de l'écorce terrestre.

Les eaux naturelles contiennent toujours des impuretés. Les unes sont à l'état du suspension, les autres à l'état dissous. L'eau peut être libérée de la plupart des particules qu'elle tient sous forme dispersée par décantation ou, plus rapidement, par filtration à travers des couches de sable épaisses, etc. En laboratoire on utilise à cet effet le papier-filtre (non collé). Pour débarrasser l'eau des matières dissoutes, on procède généralement par distillation. L'eau ainsi purifiée est dite *distillée*.

Le schéma d'épuration des eaux fluviales utilisé par les municipalités est représenté fig. 68. La première opération consiste à ajouter à l'eau une petite quantité de sulfate d'aluminium qui provoque la précipitation d'un

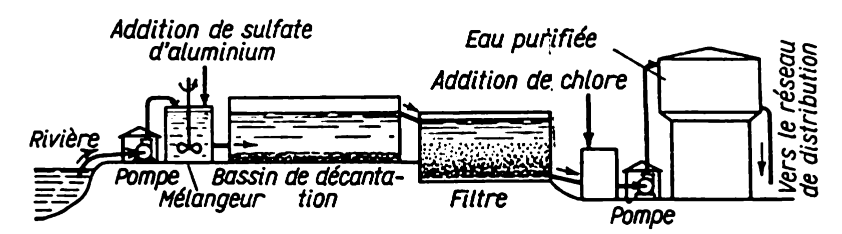


Fig. 68. Epuration des eaux fluviales

dépôt volumineux d'hydroxyde d'aluminium. Ce dépôt entraîne diverses particules suspendues dans l'eau et facilite leur séparation subséquente dans le bassin de décantation. L'eau décantée est ensuite filtrée à travers une couche de sable épaisse et, additionnée de chlore (pour antiseptisation) *, n'est livrée qu'ensuite à la consommation publique par distribution urbaine.

L'eau se compose en poids de 11,2 % d'hydrogène et de 88,8 % d'oxygène. Quand elle se forme à partir des éléments, un volume d'oxygène se combine à deux volumes d'hydrogène. Comme le montre fig. 69, les deux atomes d'hydrogène dans la molécule d'eau sont disposés d'un même côté de l'atome d'oxygène. Cette circonstance ainsi que le pourcentage de caractère ionique élevé des liaisons H — O (33 %) expliquent que la molécule d'eau dans son ensemble est caractérisée par une forte polarité (longueur du dipôle 0,39 Å).

Les résultats de détermination de la masse moléculaire de la vapeur d'eau indiquent qu'elle peut être représentée par la formule la plus simple, soit H_2O. Par contre, à l'état liquide les molécules d'eau sont associées, c'est-à-dire que de pair avec des molécules simples l'eau contient des associations plus compliquées correspondant à la formule générale $(H_2O)_x$, x étant égal à 2, 3, 4, etc. Les

* Cette opération s'appelle en France *verdunisation* en souvenir de Verdun où elle a été pratiquée pendant la guerre de 1914-1918. (*N.d.T.*)

groupements moléculaires de ce type naissent et se désintègrent continuellement, ce que l'on peut exprimer par le schéma:

$$xH_2O \rightleftarrows (H_2O)_x$$

Quand la température de l'eau s'élève, son degré d'association diminue.

La cause de l'association des molécules peut consister dans leur haute polarité. Comme le montre fig. 70 les molécules qui possèdent des dipôles permanents peuvent, par attraction mutuelle des pôles de signes contraires, se combiner deux par deux, trois par trois, etc. Cependant, les forces d'attraction qui interviennent dans

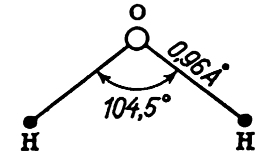


Fig. 69. Disposition des noyaux atomiques dans une molécule d'eau

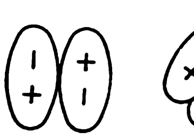


Fig. 70. Association des molécules polaires

ce phénomène sont assez faibles et, dans le cas de l'eau, pareille association par dipôles ne joue qu'un rôle subordonné.

Ce qui prévaut dans l'association des molécules d'eau c'est la formation des *liaisons hydrogène.* Ces dernières interviennent dans l'attraction de l'hydrogène d'une molécule d'eau par l'oxygène de l'autre molécule d'après le schéma:

```
          H
          |
O—H ... O—H
|
H
```

La possibilité d'une pareille attraction est conditionnée par la présence de fortes charges effectives aussi bien chez les atomes d'hydrogène ($\delta = +0,33$) que chez ceux d'oxygène ($\delta = -0,66$) de la molécule d'eau.

Etant donné que dans ce cas la liaison initiale de l'hydrogène avec son oxygène « propre » n'est pas compromise, il se trouve *simultanément* attiré par deux oxygènes, et lie de ce fait deux molécules d'eau l'une à l'autre. De la même façon trois, quatre, etc., molécules d'eau peuvent s'attirer ensemble.

La fermeté de la liaison hydrogène est de beaucoup inférieure à celle des liaisons de valence ordinaires (son énergie dans le cas de l'eau est de 5 kcal par atome-gramme). Pour cette raison, les

molécules qui s'attirent entre elles peuvent se séparer et s'attirer ensuite en formant d'autres associations, etc.

Une condition nécessaire pour la naissance des liaisons hydrogène est le caractère de pourcentage ionique suffisant des liaisons de valence de l'hydrogène dans les molécules initiales. Etant donné que cette condition est satisfaite au mieux pour les liaisons F — H,

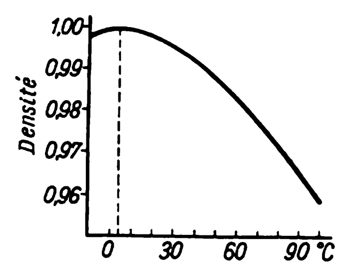


Fig. 71. Variations de la densité de l'eau en fonction de la température

O — H et N — H, ce sont les corps les contenant, qui donnent généralement lieu à des phénomènes d'association par liaison hydrogène.

L'eau liquide en couches minces est incolore, alors qu'en couches épaisses elle présente une coloration vert bleuâtre. A l'opposé de presque tous les autres corps dont la densité augmente par refroidissement, l'eau présente sa densité maximale à +4° (fig. 71).

L'eau pure n'est presque pas conductrice de courant électrique. Elle est caractérisée par une *chaleur spécifique* maximale parmi tous les corps liquides et solides. Cela signifie que pour élever la température de l'eau, il faut dépenser une quantité de chaleur plus importante que pour élever d'un même nombre de degrés une masse égale d'un liquide ou d'un solide quelconque. Inversement, par refroidissement l'eau restitue plus de chaleur qu'une masse égale de n'importe quel autre corps solide ou liquide.

Aux basses températures l'eau s'évapore assez lentement, mais par chauffage sa tension de vapeur saturante augmente rapidement :

Température, °C	0	5	10	15	20	25	30	40	50	75	100
Tension de vapeur saturante, mm Hg . . .	4,6	6,5	9,2	12,8	17,5	23,8	31,8	55,3	92,5	289,1	760,0

Si dans une enceinte fermée quelconque l'eau liquide est mise en présence de l'air, la pression partielle de la vapeur d'eau prend les valeurs indiquées. Cet air est *saturé* de vapeur d'eau, ce qui

signifie qu'à une température donnée il ne peut contenir une plus grande quantité de vapeur d'eau. Généralement, la teneur de l'air en vapeur d'eau est de 30 à 70 % de sa teneur maximale.

Si on refroidit l'air *non saturé* en vapeur d'eau, on s'approche graduellement de l'état de saturation, après quoi la vapeur d'eau en excédent commence à se séparer sous forme de brouillard ou de pluie (cas de refroidissement brutal). Si ce processus se déroule à des températures plus basses, on obtient respectivement du givre ou de la neige. La fig. 72 représente quelques belles formes que peuvent prendre des cristaux de neige.

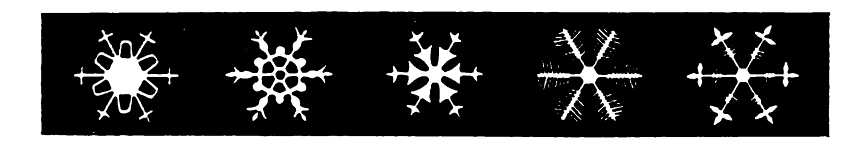


Fig. 72. Formes des cristaux de neige

Lorsque la tension de la vapeur saturante du liquide devient égale à la pression ambiante, ce liquide entre en ébullition. Pour l'eau à la pression atmosphérique normale le point d'ébullition est égal à 100°. Il est évident que si la pression baisse, le point d'ébullition va baisser et, si la pression monte, il va augmenter. Nous indiquons ci-après les points d'ébullition de l'eau aux pressions voisines de la pression normale et aux pressions élevées:

Pression atmosphérique, mm Hg . .	730	740	750	760	770	780
Point d'ébullition de l'eau, °C . .	98,9	99,3	99,6	100,0	100,4	100,7
Pression (atm)	2	4	6	8	10	20
Point d'ébullition de l'eau, °C . . .	120	143	158	170	179	211

Les chiffres que nous venons de citer montrent qu'à mesure que la pression augmente, le point d'ébullition de l'eau grimpe très rapidement.

Pour faire passer les corps de l'état liquide à l'état gazeux, il convient de dépenser du travail pour vaincre l'attraction mutuelle des molécules (ainsi que la pression ambiante). La valeur de ce travail exprimée en calories s'appelle *chaleur latente de vaporisation* du corps. Cette chaleur dépend de la température à laquelle la vaporisation intervient et diminue à mesure que la température monte. A la température critique (374° pour l'eau), elle devient égale à zéro. Pour l'eau à 100°, nous avons $\{H_2O\} + 9{,}7$ kcal $=$ $= (H_2O)$. Lorsque la vapeur se transforme en liquide, la même quantité de chaleur est récupérée. L'eau à l'état d'ébullition ne peut dépasser 100°, étant donné que tout apport de chaleur excé-

dentaire est dépensé pour son évaporation. Il faut noter que parmi tous les liquides l'eau est caractérisée par sa chaleur latente de vaporisation (par unité de masse) maximale.

Si on libère l'eau des gaz qu'elle contient en solution et que l'on continue à l'échauffer progressivement en évitant les secousses, on pourra atteindre une température beaucoup plus élevée que 100° avant qu'intervienne son ébullition brutale. Si on agite de l'eau ainsi *surchauffée*, elle entre aussitôt en ébullition. Pratiquement, on a réussi à surchauffer l'eau jusqu'à des températures supérieures à 200°. On rencontre des phénomènes de surchauffe assez fréquemment lorsqu'on fait bouillir les liquides, ces derniers dans ce cas bouillent par « secousses ». Pour éviter la surchauffe et les phénomènes connexes, on introduit parfois dans le liquide des tubes de verre extrêmement fins (dits « capillaires »). En effet, l'air qu'ils contiennent contribue à régulariser l'ébullition.

Quand on refroidit l'eau à 0°, elle passe à l'état solide se transformant en glace. La glace a une densité de 0,92, c'est-à-dire qu'elle est *plus légère* que l'eau. Ce fait est capital pour les phénomènes vitaux de la nature. En effet, la glace qui se forme dans les bassins d'eau reste à la surface et protège les couches sous-jacentes contre le refroidissement ultérieur. Si la glace était plus lourde que l'eau, tous les bassins des zones froide ou tempérée du globe se transformeraient en masse de glace ne fondant par surface qu'en été. Les propriétés de l'eau considérées sont anormales, étant donné que dans l'immense majorité des cas, la densité des corps à l'état solide est plus élevée qu'à l'état liquide.

La glace peut s'évaporer de la même façon que l'eau. Il est notoire que le linge humide sèche même par grands froids. Il a été établi également qu'en hiver jusqu'à 30 % de la neige tombée passe à l'état de vapeur. Toutefois, la sublimation de la glace se déroule beaucoup plus lentement que la vaporisation de l'eau, étant donné que la tension de vapeur d'eau au-dessus de la glace aux basses températures est très faible:

Température, °C	—50	—30	—20	—10	—8	—6	—4	—2	0
Tension de vapeur, mm Hg .	0,03	0,3	0,8	1,9	2,3	2,8	3,3	3,9	4,6

La sublimation de la glace n'est pas une exception. Une certaine tension de vapeur (généralement infime et inaccessible aux mesures directes) existe au-dessus de tout corps solide. Dans certains cas cette tension est si élevée qu'elle devient apparente. On pourrait citer à titre d'exemple la naphtaline utilisée à protéger les vêtements contre les mites.

Etant donné que dans le système en équilibre *eau* $\rightleftarrows$ *glace*, le volume de la glace est supérieur au volume de la même quantité d'eau, on peut s'attendre à ce que par augmentation de pression-

l'équilibre recule à gauche. Cela signifie que soumise à de hautes pressions, la glace va fondre au-dessous de 0°. En effet, l'expérience montre que le point de fusion de la glace baisse d'environ 0,01° par atmosphère de pression effective. Ainsi, le déplacement du point de fusion est très faible. Cela vient du fait que le volume de la glace n'est que légèrement supérieur au volume occupé par la même quantité d'eau.

Si on abaisse la température de l'eau très pure en la protégeant soigneusement contre toutes secousses, on peut réussir à l'amener à l'état de surfusion, c'est-à-dire atteindre des températures au-dessous de zéro sans formation de glace. Toutefois, l'eau *surfondue* est peu stable: par introduction d'un germe de cristallisation (un petit cristal de glace) elle se fige immédiatement. Pratiquement, on a réussi à amener la température de l'eau surfondue jusqu'à −72°.

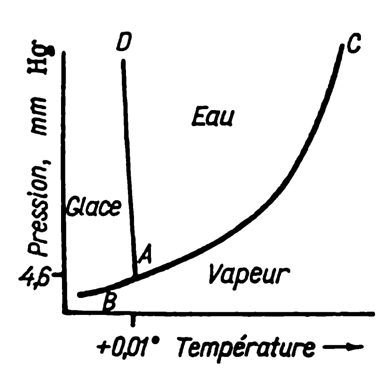


Fig. 73. Diagramme d'état de l'eau

Dans les conditions normales l'eau liquide est en état stable. Par contre, l'eau surfondue ou surchauffée se trouve dans un état *métastable* (ou état de faux équilibre). Ce dernier est caractérisé par le fait que par lui-même il est plus ou moins stable, cette stabilité étant facilement compromise par certains agents. Si on imagine un cône légèrement tronqué au sommet par un plan parallèle à sa base, l'état stable d'un corps correspond à l'équilibre de ce cône posé sur sa base, l'état métastable correspondant à l'équilibre du cône posé sur son sommet tronqué.

Comme dans le cas de la vaporisation, la température de la glace fondante ne monte pas au-dessus de 0°, étant donné que toute la chaleur communiquée de l'extérieur est dépensée pour fondre la glace (*chaleur de fusion*): $[H_2O] + 1{,}4\ \text{kcal} = \{H_2O\}$. La même quantité de chaleur est libérée quand l'eau se congèle.

En partant des données qui ont été citées plus haut relativement à la vaporisation de l'eau, à la sublimation de la glace et à la fusion de cette dernière, on peut construire le *diagramme d'état* de l'eau. On porte généralement la température en abscisses et la pression en ordonnées. Le diagramme d'état de l'eau (sans respecter l'échelle) est représenté fig. 73. La courbe *AC* correspond à la tension de vapeur de l'eau liquide, la courbe *AB* à la tension de vapeur de la glace et la courbe *AD* à la relation entre la température de fusion de la glace et la pression.

Ainsi qu'on l'a indiqué plus haut (§ 3) on appelle système un corps ou un mélange de corps occupant un volume limité. Ce système peut être *homogène* ou *hétérogène*. Le premier cas a lieu quand toutes les parties (constituants) du système ont une composition chimique et des propriétés physiques identiques. Un système homogène est notamment formé par l'eau, une solution de sucre ou de sel, un mélange de gaz, un corps solide homogène, etc. Le système est, par contre, hétérogène s'il contient simultanément des *accumulations de particules*, de composition chimique ou de propriétés physiques différentes, *délimitées les unes des autres par des surfaces* bien définies. On classe parmi les systèmes hétérogènes ceux qui se composent de deux liquides immiscibles entre eux, d'eau et de glace, de mélanges de corps solides, etc.

Les constituants du système hétérogène qui sont délimités les uns des autres portent le nom de phases. On appelle *phase* une *partie homogène du système hétérogène*. C'est ainsi qu'un système constitué de deux liquides non miscibles comprend deux phases. Un mélange de plusieurs corps solides comprend autant de phases qu'il y a de ces corps. Il est évident que tout système homogène est en même temps un système à une phase.

Si nous considérons maintenant la fig. 73, nous voyons que tout le diagramme est divisé en trois parties dont chacune correspond à à une zone de stabilité de l'eau dans l'un de ses états, c'est-à-dire à l'une des phases du système: *glace-eau-vapeur d'eau*. Les courbes qui séparent ces zones correspondent aux conditions de température et de pression dans lesquelles deux phases sont stables.

Courbe *AC*	équilibre	eau $\rightleftarrows$ vapeur d'eau
— *AD*	—	glace $\rightleftarrows$ eau
— *AB*	—	glace $\rightleftarrows$ vapeur d'eau

Les trois courbes concourent au point *A*. Il s'ensuit qu'à la température (+0,01°) et à la pression (4,6 mm) qui lui correspondent on peut trouver toutes les trois phases dans un état d'équilibre stable. Pour cette raison, ce point s'appelle *point triple*.

La position du point triple sur le diagramme d'état caractérise le mode de variation d'états typique du corps considéré sous la pression ordinaire. Si ce point est au-dessous de 760 mm, l'élévation de la température du corps solide transforme d'abord ce dernier en liquide et ne le fait passer qu'ensuite à l'état gazeux (vapeur). Si, par contre, le point triple se trouve au-dessus de 760 mm, et si on élève la température, le corps considéré passe directement de l'état solide à l'état gazeux, *en se sublimant*. Il en découle que pour obtenir un corps sublimable à l'état liquide, il faut le chauffer sous une pression suffisamment élevée.

La quantité de chaleur nécessaire pour sublimer un corps porte le nom de *chaleur de sublimation*. C'est ainsi que pour l'iode nous avons $[I_2] = 15$ kcal $= (I_2)$. On entend par point de sublimation (subl.) la température à laquelle la tension de vapeur du corps sublimable atteint 760 mm Hg.

Le diagramme d'état peut être établi pour n'importe quel corps. Il est extrêmement commode, car il permet de déterminer immédiatement dans quelles conditions une phase donnée ou un équilibre de phase seront stables. Les diagrammes de ce genre trouvent pour cette raison des applications étendues.

L'eau est un corps très actif au point de vue chimique. Elle se combine à de nombreux oxydes de métaux et d'éléments non métalliques, réagit avec des métaux actifs et participe à d'autres réactions extrêmement variées. On aura donc affaire aux propriétés chimiques de l'eau tout le long de ce manuel.

§ 5. **Peroxyde d'hydrogène (eau oxygénée).** Outre l'eau on connaît une autre combinaison d'hydrogène et d'oxygène: *peroxyde d'hydrogène* ou *eau oxygénée* H_2O_2. Dans la nature il accompagne l'oxydation de nombreux corps par l'oxygène de l'air. Ses traces se trouvent toujours dans les précipitations atmosphériques et dans les jus de certaines plantes. Le peroxyde d'hydrogène se forme également dans la flamme de l'hydrogène, mais se décompose après le refroidissement des produits de combustion.

On n'arrive pas à déterminer directement la chaleur de formation du peroxyde d'hydrogène à partir des éléments. On peut la trouver d'une façon indirecte en appliquant la loi de G. Hess (1840), qui s'énonce ainsi: *l'effet thermique global de plusieurs réactions chimiques consécutives est égal à l'effet thermique de n'importe quelle autre suite de réactions partant des mêmes corps initiaux et aboutissant aux mêmes produits finals.*

Cette loi devient particulièrement claire si on examine le modèle mécanique suivant: le travail total effectué par une charge descendant sans frottement dépend non point du chemin suivi, mais seulement de la différence entre la hauteur initiale et la hauteur finale de cette charge. De même, l'effet thermique total d'une réaction chimique ne dépend que de la différence des chaleurs de formation (à partir des éléments) de ses produits finals et des corps de départ. Si toutes ces grandeurs sont connues, il suffira, pour calculer l'effet thermique (la chaleur) de la réaction, de soustraire de la somme des chaleurs de formation des corps finals la somme des chaleurs de formation des corps initiaux. On utilise souvent la loi de Hess pour calculer les chaleurs de réactions dont la détermination expérimentale directe est difficile ou même impossible.

Appliqué à H_2O_2, le calcul peut se faire en considérant deux voies de formation de l'eau.

1. Admettons qu'initialement la combinaison de l'hydrogène à l'oxygène donne le peroxyde d'hydrogène qui se décompose ensuite en eau et en oxygène. On a alors deux phénomènes:

$$2H_2 + 2O_2 = 2H_2O_2 + 2x \text{ kcal}$$
$$2H_2O_2 = 2H_2O + O_2 + 47 \text{ kcal}$$

L'effet thermique de la dernière réaction se détermine facilement par expérience. En additionnant les deux équations membre à membre et en réduisant, on obtient:

$$2H_2 + O_2 = 2H_2O + (2x + 47) \text{ kcal}$$

2. Admettons que la combinaison de l'hydrogène à l'oxygène donne directement l'eau. Nous avons alors :

$$2H_2 + O_2 = 2H_2O + 137 \text{ kcal}$$

Comme dans les deux cas les matières initiales et finales sont identiques, on a

$$2x + 47 = 137$$

On tire de là $x = 45$ kcal. C'est la valeur de la chaleur de formation d'une molécule-gramme de peroxyde d'hydrogène formé à partir des éléments.

Pratiquement, le peroxyde d'hydrogène s'obtient le plus simplement à partir du dioxyde de baryum BaO_2 en agissant sur ce dernier par de l'acide sulfurique dilué. La réaction

$$BaO_2 + H_2SO_4 = BaSO_4 + H_2O_2$$

donne du peroxyde d'hydrogène et un sel de baryum insoluble dans l'eau, $BaSO_4$ peut être libéré du liquide par filtration. H_2O_2 est vendu généralement sous forme de solutions aqueuses à 3 %.

Le peroxyde d'hydrogène pur est un liquide sirupeux de densité relative 1,5. Il est incolore en couches minces et présente une coloration azurée en couches épaisses. Le peroxyde d'hydrogène à l'état solide se présente sous forme de cristaux blancs qui fondent à —2°. Chauffé dans les conditions ordinaires, il se décompose, mais à pression très réduite peut distiller sans décomposition.

Le peroxyde d'hydrogène dissout facilement de nombreux sels. Il se mélange en toutes proportions à l'eau (ainsi qu'à l'alcool et à l'éther éthylique). La solution diluée de H_2O_2 présente un goût « métallique » désagréable. Les solutions concentrées de peroxyde d'hydrogène provoquent des brûlures de la peau qui prend une coloration blanche.

La formule développée H — O — O — H du peroxyde d'hydrogène montre que deux atomes d'oxygène y sont directement liés

entre eux. Cette liaison est faible, ce qui explique l'instabilité de la molécule. En effet, H_2O_2 pur donne lieu à la décomposition explosive en eau et oxygène. Il est beaucoup plus stable en solutions aqueuses diluées.

La structure spatiale de la molécule H_2O_2 est assez compliquée: les liaisons H — O ($d = 1{,}01$ Å) forment avec la liaison O — O ($d = 1{,}48$ Å) des angles voisins de 100°, deux liaisons se disposant dans un plan et la troisième à peu près sous un angle droit par rapport à ce dernier.

Le peroxyde d'hydrogène se décompose d'autant plus lentement au cours de stockage que son degré de pureté est plus élevé. Les catalyseurs les plus actifs dans la décomposition de H_2O_2 sont les combinaisons de certains métaux comme Cu, Mn, même les traces de ceux-ci exercent une action marquée.

Les milieux alcalins contribuent à la décomposition catalytique du peroxyde d'hydrogène. Par contre, les milieux acides inhibent cette décomposition. C'est pour cette raison qu'on acidule fréquemment les solutions de H_2O_2 à l'acide sulfurique. La décomposition de H_2O_2 s'accélère quand on le chauffe ou qu'on le soumet à l'action de la lumière. Il faut donc magasiner H_2O_2 dans des locaux frais et à l'abri de la lumière.

Le peroxyde d'hydrogène est un *oxydant énergique*. Il cède facilement un atome d'oxygène qu'il possède en excédent sur l'eau ordinaire. C'est ainsi que l'action de H_2O_2 anhydre ou même en solution à 65 % sur le papier, la sciure et autres matières combustibles provoque leur inflammation.

Les applications pratiques de H_2O_2 reposent justement sur ses propriétés oxydantes. Le peroxyde d'hydrogène très concentré est utilisé comme source d'oxygène dans les moteurs à réaction. Les solutions très diluées de H_2O_2 sont employées en médecine (elles servent de gargarismes et de désinfectants pour les plaies). Le peroxyde d'hydrogène est très utilisé pour le blanchiment de la soie, des fourrures, des plumes, etc. Il désintègre en effet les colorants sans toucher pratiquement aux matières à blanchir.

La *désintégration oxydative* caractéristique du peroxyde d'hydrogène peut être représentée comme suit:

$$\begin{matrix} H-O \\ | \\ H-O \end{matrix} = \begin{matrix} H \diagdown \\ \quad O \\ H \diagup \end{matrix} + O \text{ (pour oxydation)}$$

C'est ainsi qu'il oxyde le sulfure de plomb (noir) en le transformant en sulfate (de couleur blanche):

$$PbS + 4H_2O_2 = PbSO_4 + 4H_2O$$

Cette réaction est utilisée dans la restauration des peintures anciennes.

Bien plus rarement on réalise la décomposition du peroxyde d'hydrogène *par réduction*:

$$\begin{matrix} H-O \\ | \\ H-O \end{matrix} = \begin{matrix} O \\ \| \\ O \end{matrix} + 2H \text{ (pour réduction)}$$

Ainsi se déroule notamment sa réaction avec l'ozone:

$$O_3 + H_2O_2 = H_2O + 2O_2$$

Le peroxyde d'hydrogène possède également des *propriétés acides* extrêmement faibles. Par son action sur les hydroxydes de certains métaux il forme des *peroxydes* correspondants qu'il faut considérer comme des *sels du peroxyde d'hydrogène.* Ainsi se déroule la réaction

$$Ba(OH)_2 + H_2O_2 = BaO_2 + 2H_2O$$

Au point de vue de la structure de la molécule les sels du peroxyde d'hydrogène sont caractérisés par la présence d'un *groupement chaîne de peroxyde* composé de deux atomes d'oxygène. Dans les molécules des oxydes normaux (II, § 5) cette chaîne n'existe pas. On le voit en confrontant les formules développées du peroxyde (dioxyde) de baryum et du dioxyde d'étain:

$$\begin{matrix} Ba \\ / \quad \backslash \\ O - O \end{matrix} \qquad O = Sn = O$$

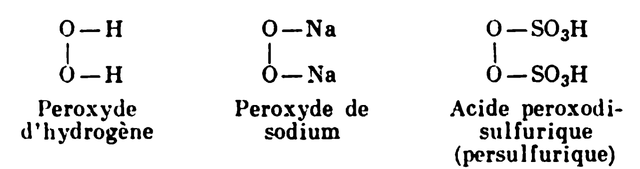
Le comportement des peroxydes et des oxydes normaux vis-à-vis des acides est différent: les premiers réagissent avec formation de peroxyde d'hydrogène, tandis que les seconds donnent de l'eau:

$$BaO_2 + H_2SO_4 = BaSO_4 + H_2O_2$$
$$SnO_2 + 2H_2SO_4 = Sn(SO_4)_2 + 2H_2O$$

En étudiant les produits de la réaction avec les acides, on peut établir ainsi si le composé oxygéné considéré est un peroxyde ou un oxyde normal.

Les atomes d'hydrogène de H_2O_2 peuvent être substitués non seulement par un métal, mais encore par certains radicaux de caractère acide. On obtient dans ce cas des acides qui contiennent dans leurs molécules un groupement — O — O — et s'appellent *peroxoacides.* Ce sont, par conséquent, des dérivés du peroxyde d'hydro-

gène possédant comme ce dernier des propriétés oxydantes marquées. On peut citer l'acide peroxodisulfurique connu également sous le nom de l'acide persulfurique, dont la formule schématique est indiquée plus bas de pair avec celles du peroxyde d'hydrogène et du peroxyde (dioxyde) de sodium :



Peroxyde d'hydrogène — Peroxyde de sodium — Acide peroxodisulfurique (persulfurique)

V

SOLUTIONS

§ 1. **Systèmes dispersés.** Si une substance quelconque est répartie dans une autre sous forme de particules extrêmement ténues, l'ensemble ainsi formé est dit *système dispersé.* Selon l'état de la substance distribuée et le milieu dispersant il peut y avoir neuf types de systèmes dispersés (on désignera dans ce qui suit par G l'état gazeux, par L l'état liquide et par S l'état solide; la première lettre se rapportant au corps dispersé, la seconde désignant le milieu dispersant):

G+G	G+L	G+S
L+G	L+L	L+S
S+G	S+L	S+S

Les systèmes dispersés qui revêtent le plus d'importance en chimie sont ceux dont le milieu dispersant est liquide.

Les propriétés des systèmes dispersés et, en premier lieu, leur stabilité dépendent sensiblement des dimensions des particules dispersées. Si ces dernières sont très grandes par comparaison aux molécules, les systèmes dispersés sont instables, et la substance distribuée se sépare assez rapidement, soit en formant la couche inférieure, soit en passant dans la couche supérieure si sa densité est plus faible que celle du milieu dispersant. Pareils systèmes peu stables qui contiennent d'assez grosses particules dispersées reçoivent le nom de *suspensions.*

Si, par contre, le corps distribué se trouve à l'état de molécules isolées, on obtient des systèmes tout à fait stables qui ne se rompent pas pendant un intervalle de temps aussi long que l'on veut. De tels systèmes s'appellent *solutions moléculaires* ou *solutions* tout court.

Enfin, le domaine intermédiaire est constitué par les *solutions colloïdales* dont les particules dispersées ont des dimensions comprises entre celles des particules des suspensions et celles des solutions moléculaires.

Bien qu'il n'existe pas de limites bien définies entre les zones en question, on peut considérer comme suspensions les systèmes dont les particules dispersées ont des dimensions supérieures à 100 mμ

et comme solutions moléculaires ceux qui contiennent des particules inférieures à 1 mμ. Les particules de la plupart des suspensions sont visibles soit à l'œil nu, soit au microscope (dont la limite de visibilité est d'environ 200 mμ). Les particules plus fines appartenant aux solutions colloïdales peuvent être vues à l'ultramicroscope qui permet d'observer la diffusion de la lumière par des objets de dimensions de 2 mμ.

Au microscope ordinaire les objets sont observés *par transparence*, tandis que l'observation à l'ultramicroscope se fait *par réflexion* (fig. 74). Grâce à cela, l'ultramicroscope permet de voir des objets plus fins que le microscope ordinaire. Ordinairement nous ne voyons pas les grains de poussière contenus dans l'air. Toutefois, si un pinceau de rayons solaires pénètre dans une chambre obscure, on peut y apercevoir une multitude de grains de poussière en mouvement. Ces grains redeviennent invisibles dès qu'on les observe non plus latéralement mais dans le sens de la propagation du pinceau.

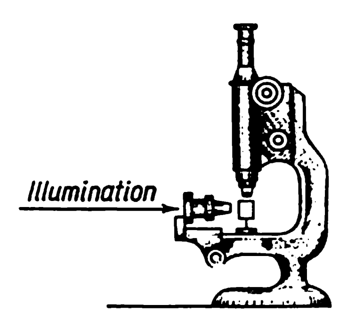


Fig. 74. Schéma d'un ultramicroscope

Selon l'état de la substance dispersée, les suspensions peuvent être divisées en *suspensions proprement dites* et en *émulsions*. Les premières sont constituées de particules solides, les secondes, de gouttelettes liquides. Dans les deux cas, toutes choses égales d'ailleurs, un système est d'autant moins stable que les dimensions des particules sont plus considérables et que la différence entre les densités de la substance dispersée et du milieu dispersant est plus sensible.

Les suspensions jouent un rôle notable dans la nature et en technique. C'est ainsi que les eaux de rivières contiennent toujours des particules suspendues qui se déposent aux endroits où la vitesse du courant est ralentie et forment des dépôts de sable, d'argile, etc. C'est sur les différences de densités des particules suspendues que repose en particulier l'extraction de l'or par lavage des sables aurifères.

Les solutions colloïdales sont encore plus importantes, car elles sont liées à de nombreux phénomènes qui interviennent dans les organismes vivants. Leur rôle en technique est de même considérable.

Enfin, les systèmes les plus importants qui se rencontrent le plus souvent sont les solutions moléculaires auxquelles sera consacré le paragraphe suivant.

On pourrait citer comme exemple d'un système dispersé complexe le lait dont les constituants sont (sans compter l'eau) les matières grasses, la caséine et le lactose. Les matières grasses s'y trouvent

sous forme d'émulsion et, lorsque le lait est abandonné, remontent à la surface sous forme de crème. La caséine est contenue à l'état de solution colloïdale et ne se sépare pas spontanément ; elle peut toutefois être séparée facilement sous forme de caillé quand on ajoute au lait un acide quelconque, notamment l'acide acétique ou le vinaigre. Dans les conditions naturelles la séparation de la caséine intervient lorsque le lait « tourne ». Le lactose se trouve à l'état de solution moléculaire et ne se sépare que par évaporation de l'eau.

§ 2. Solutions moléculaires. Ainsi qu'on l'a noté au paragraphe précédent, les solutions moléculaires (dites encore *solutions vraies*) se composent de molécules mélangées (entre elles) du corps dispersé et du milieu dispersant; ce sont donc des systèmes homogènes.

Bien que les rapports d'équivalence entre le corps dispersé (le corps *dissout* ou le *soluté*) et le milieu dispersant (le *solvant*) ne soient pas observés lors de la dissolution, les solutions ne peuvent pas être considérées comme de simples mélanges. Par certains critères, elles se rapprochent des combinaisons chimiques. En particulier, le phénomène de dissolution est toujours accompagné d'absorption ou de libération de chaleur (dite *chaleur de dissolution*) et on observe un changement de volume.

Les deux effets sont peu importants, mais dans certains cas ils deviennent notables. Ainsi, lorsqu'on mélange l'alcool à l'eau, on observe toujours une certaine diminution de volume et un dégagement marqué de chaleur. Parfois les chaleurs de dissolution peuvent être assez considérables. C'est ainsi que la dissolution du nitrate d'ammonium s'accompagne d'un refroidissement considérable, tandis que la dissolution de l'hydroxyde de potassium intervient avec un réchauffage sensible du liquide. On peut exprimer les deux phénomènes par les équations suivantes:

$$NH_4NO_3 + aq + 6\ kcal = NH_4NO_3 \cdot aq$$

$$KOH + aq = KOH \cdot aq + 13\ kcal$$

On désigne ici par aq une grande quantité de H_2O que l'on ne spécifie pas autrement.

L'étude des solutions par différentes méthodes a permis d'établir la présence dans un grand nombre d'entre elles de *solvates* (pour les solutions aqueuses, d'*hydrates*) qui constituent des combinaisons plus ou moins labiles des particules du soluté avec les molécules du solvant. La formation des solvates modifie parfois à un tel point les propriétés du soluté qu'elle peut être observée directement. C'est ainsi que le sulfate de cuivre anhydre est incolore, alors que sa solution aqueuse présente une coloration bleue.

Les solvates doivent se former d'autant plus facilement et présenter une stabilité d'autant plus grande que la polarisation des

particules de soluté et de solvant est plus élevée. Comme parmi tous les solvants ordinaires c'est l'eau qui possède des molécules à polarité maximale, c'est aux hydrates qu'on a le plus souvent affaire.

L'eau des hydrates est parfois si fermement liée au soluté qu'après séparation de ce dernier de la solution, elle entre dans la constitution de ses cristaux. Pareilles formations cristallines qui contiennent des molécules d'eau s'appellent *hydrates cristallisés* ou *cristaux hydratés* (dans le cas général, *solvates cristallisés*). L'eau qui entre dans la structure des cristaux d'autres substances s'appelle *eau de cristallisation*. On exprime généralement la composition des hydrates cristallisés en indiquant dans la formule du corps le nombre de molécules de l'eau de cristallisation par chacune de ses molécules. C'est ainsi que la formule de l'hydrate cristallisé de sulfate de cuivre est $CuSO_4 \cdot 5H_2O$. Tout comme la solution aqueuse de sulfate de cuivre, cet hydrate cristallisé est coloré en bleu.

La composition des solvates en solution est probablement variable. Outre les solvates les solutions contiennent des molécules libres du solvant. Aussi dans la solution (considérée dans son ensemble) n'observe-t-on pas l'équivalence des proportions entre les masses du soluté et du solvant qui caractérisent les combinaisons chimiques.

Ainsi, les solutions ne peuvent être classées parmi les combinaisons chimiques de composition déterminée. D'autre part, elles ne peuvent être considérées comme de simples mélanges. Occupant une position *intermédiaire*, « les solutions sont des systèmes liquides dissociés, constitués de particules du solvant, du soluté, ainsi que de combinaisons instables mais exothermiques qui se forment entre ceux-ci (une ou plusieurs suivant la nature des principes constitutifs) ». C'est cette conception de Mendéléev (1887) qui est à la base de la théorie chimique des solutions. Cette théorie se distingue en principe de la théorie « physique » qui considère le solvant comme un milieu inerte et réfute l'existence des solvates en solutions (c'est-à-dire les identifie à de simples mélanges). A l'heure actuelle, c'est le point de vue de Mendéléev sur la nature des solutions qui est universellement adopté.

Sous certains rapports le soluté se conduit comme une substance gazeuse. Tout comme un gaz se propage sans obstacles dans un autre, un corps se dissout dans une solution diluée d'un autre avec autant de facilité que dans un solvant pur. Tout comme dans les gaz, mais beaucoup plus lentement, il se déroule dans les solutions des phénomènes de diffusion grâce auxquels la concentration du soluté est maintenue identique dans l'ensemble du volume.

Le phénomène de dissolution est étroitement lié à la diffusion. Lorsqu'on introduit, par exemple, dans l'eau un corps solide quelconque les molécules de sa couche externe se dissolvent et, du fait de la diffusion, se répartissent dans l'ensemble du volume du sol-

vant. Une nouvelle couche de molécules est ensuite prélevée sur la surface et ces molécules se distribuent à leur tour dans l'ensemble du volume, etc.

La dissolution devrait se poursuivre de cette manière jusqu'au passage total en solution d'une quantité illimitée du corps solide, si elle ne s'accompagnait pas d'un phénomène inverse: séparation des molécules de la solution. Les molécules dissoutes qui sont animées d'un mouvement permanent peuvent être retenues à la surface du soluté pour y constituer une nouvelle couche. Il est évident que cette séparation inverse se déroulera d'autant plus intensément que la concentration de la solution sera plus élevée. Toutefois, à mesure que le corps se dissout, elle continue à augmenter et atteint finalement un tel niveau que, par unité de temps, une même quantité de molécules se séparera de la solution et s'y dissoudra. Toute solution correspondant à cet état est dite solution *saturée*: elle contient la quantité maximale de soluté (dans les conditions extérieures données). Il en découle que l'équilibre du système soluté-solution saturée est un *équilibre dynamique* et qu'un tel système, dans les conditions constantes, peut exister aussi longtemps que l'on veut, sans changements apparents.

Toute solution dont la concentration est inférieure à celle de la solution saturée est dite solution *non saturée*. A l'opposé d'une solution saturée, elle peut dissoudre encore une certaine quantité de substance dans les conditions extérieures constantes. Outre ces désignations on utilise encore les suivantes: la solution contenant peu de soluté est appelée une solution *diluée*, tandis que la solution contenant une grande quantité de soluté est dite solution *concentrée*.

Les concentrations des solutions peuvent être exprimées de différentes manières. En indiquant notamment le *nombre de molécules-grammes* (moles) de soluté *par litre* de solution, on détermine la *molarité* (M). On la désigne généralement de la manière suivante:

1 M — solution molaire (à 1 mole par litre),
2 M — solution dimolaire (à 2 moles par litre),
0,1 M — solution décimolaire (à 0,1 mole par litre), etc.

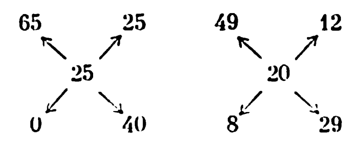
Les solutions molaires sont commodes parce que, à concentration égale, leurs volumes égaux contiennent le même nombre de molécules de solutés. Il s'ensuit que si une molécule de corps A réagit avec une molécule de corps B, pour que la réaction soit complète, il convient de prendre des volumes égaux de la solution de même molarité; si une molécule de corps A réagit avec deux molécules de corps B, il faut prendre deux volumes de la solution de corps B pour un volume de la solution de corps A, etc.

Parfois, on exprime les concentrations des solutions par le *nombre de molécules-grammes* (moles) de soluté dans 1 000 g de *solvant*. Les concentrations exprimées de cette manière portent le nom de *molalité* (m). Leur principal

avantage tient à ce qu'elles ne dépendent pas de la température (étant purement pondérales ou, plus exactement, massiques). Au point de vue de la symbolisation on peut appliquer à la molalité tout ce qui vient d'être dit sur la molarité.

Les concentrations des solutions sont parfois exprimées aussi par le nombre de grammes de soluté rapportés à un volume déterminé de solution ou de solvant. Très souvent ces concentrations s'expriment en pourcentage massique, c'est-à-dire en grammes de soluté (par 100 g de solution). Dans l'industrie on caractérise souvent les concentrations des solutions par leur densité.

Si à partir des solutions d'une concentration déterminée on demande de préparer des solutions plus diluées ou plus concentrées, on trouve facilement les proportions massiques requises des liquides de départ en s'aidant de la *règle des mélanges.* Cette dernière est un schéma de calcul que l'on comprendra sur les exemples suivants. Supposons qu'on demande de préparer: 1) une solution à 25 % à partir d'une solution à 65 % et de l'eau (0 %) et 2) une solution à 20 % à partir d'une solution à 49 % et d'une solution à 8 %.



En partant de ce schéma, il faut: 1) pour 25 parties massiques de solution à 65 % prendre 40 parties massiques d'eau; 2) pour 12 parties massiques de solution à 49 % prendre 29 parties massiques de solution à 8 %.

La concentration d'une solution saturée définit numériquement la *solubilité* d'une substance dans les conditions données. Malheureusement, il n'existe pas jusqu'à présent de théorie permettant de réunir les résultats de différentes recherches et de tirer les lois générales de la solubilité. Cette situation s'explique par le fait que la solubilité des différents corps dépend de la température.

Le seul guide que l'on puisse suivre jusqu'à une certaine mesure est une ancienne règle empirique: *les substances analogues se dissolvent dans des substances analogues.* A la lumière des considérations modernes sur la structure des molécules cela signifie que si les molécules d'un solvant sont non polaires ou possèdent un dipôle faible (comme le benzène ou l'éther), il dissoudra aisément les corps à molécules non polaires ou possédant un dipôle faible. Il dissoudra moins bien les corps fortement polaires et ne dissoudra pratiquement pas les corps constitués d'après le type ionique. Par contre, un solvant à molécules fortement polaires (comme l'eau) dissoudra de façon satisfaisante les corps à molécules polaires ou en partie les corps à molecules ioniques, tandis qu'il dissoudra mal les corps à molécules non polaires.

La polarité d'un solvant peut être caractérisée par la valeur de sa *permittivité* ou *constante diélectrique* (ε). Cette dernière montre de combien de fois l'attraction ou la répulsion mises en jeu entre deux charges électriques sont plus faibles dans le milieu considéré

que dans le vide ($\varepsilon = 1$). Un tel affaiblissement d'interaction, toutes choses égales d'ailleurs, sera d'autant plus accentué que les molécules de la substance du milieu polaire seront polaires. A température ordinaire les permittivités de l'eau, de l'alcool, de l'éther et du benzène sont respectivement égales à 81, 27, 4 et 2.

Bien que l'état du soluté et du solvant puisse être différent (§ 1), pratiquement on a presque exclusivement affaire à des solutions dans les liquides (surtout dans l'eau). Pour cette raison, dans ce qui va suivre on considérera les solutions aqueuses.

La solubilité des *gaz* dans les liquides est très variable. Ainsi, dans les conditions ordinaires un volume d'eau peut dissoudre 0,02 volume d'hydrogène ou 400 volumes de chlorure d'hydrogène. La majorité des gaz se dissolvent dans des solvants moins polaires mieux que dans l'eau. Sous l'effet de l'élévation de température la solubilité des gaz dans les liquides décroît presque toujours. En portant les liquides à l'ébullition, on arrive à les libérer complètement des gaz en solution.

Les variations de la solubilité des gaz en fonction de la pression sont exprimées par la *loi de Henry* (1803): la *solubilité d'un gaz dans un liquide est directement proportionnelle à sa pression partielle.* La décroissance de la pression partielle du gaz provoque, par conséquent, une baisse de solubilité. On pourrait citer comme exemple l'eau gazeuse ordinaire qui est une solution aqueuse saturée de dioxyde de carbone préparée sous la pression de ce dernier égale à 760 mm Hg; lorsque cette eau vient en contact avec l'air où la pression partielle de CO_2 n'est que de 0,2 mm Hg, le dioxyde de carbone se libère brutalement. Les données sur la solubilité des gaz sont rapportées à leur pression partielle de 760 mm Hg (c'est-à-dire au liquide saturé de gaz en question sous la pression atmosphérique).

Lorsqu'on dissout les *liquides* dans les liquides, divers cas peuvent être envisagés. Ainsi, l'alcool et l'eau se mélangent en toutes proportions, tandis que l'eau et le benzène sont presque insolubles l'un dans l'autre. Le cas le plus général est celui de solubilité réciproque limitée, ce que l'on observe notamment dans le système eau-éther. Par chauffage la solubilité des liquides dans d'autres liquides varie différemment: dans certains cas, elle augmente et dans d'autres, elle diminue.

La solubilité des *solides* dans les liquides oscille pour les différents solutés et solvants dans de très larges limites. Dans la plupart des cas, elle s'accroît lorsque la température s'élève. Il est commode d'exprimer la relation entre la solubilité et la température sous la forme d'un graphique représentant les *courbes de solubilité* dont on peut voir les trois formes typiques fig. 75. Comme le montre cette figure la solubilité de NaCl augmente très lentement avec la

température, tandis que celle de KNO_3 s'accroît très rapidement.

La courbe de solubilité du sulfate de sodium présente un aspect plus compliqué. A 32°,4 son hydrate cristallisé se décompose et se transforme en sel anhydre. C'est à ce phénomène que correspond le point anguleux sur la courbe de solubilité composée en réalité de deux branches séparées: jusqu'à 32°,4 la solution saturée se trouve en équilibre avec un dépôt de $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$, tandis qu'au-dessus de cette température elle est en équilibre avec Na_2SO_4 anhydre. La variation brusque de la courbe montre que les solubilités des deux corps sont sensiblement différentes. On observe les mêmes phénomènes pour les cristaux à nombre de molécules d'eau différent: chacun a sa solubilité propre.

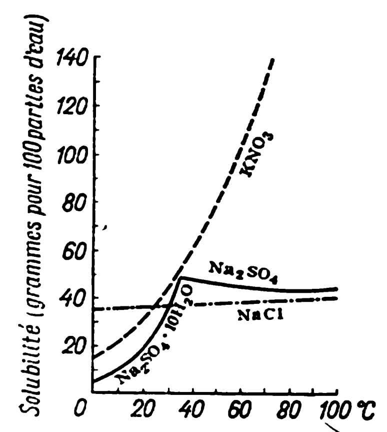


Fig. 75. Courbes de solubilité

On utilise fréquemment la variation de la solubilité avec la température pour purifier les corps par recristallisation. C'est ainsi que si on dispose d'un sel qui contient des impuretés, en refroidissant sa solution saturée chaude, on arrive à faire passer une partie considérable du sel en phase solide. Les impuretés resteront en solution, car cette dernière, même à froid, ne sera pas saturée en impuretés. On pourra purifier de cette manière tous les corps solides dont la solubilité dépend fortement de la température.

Si la solubilité d'un corps varie faiblement avec la température, sa purification par recristallisation devient impossible. On purifie les corps de ce genre en évaporant le solvant de leurs solutions saturées, c'est-à-dire en éliminant de celles-ci une partie de leur eau. Une certaine fraction du corps à purifier cristallise, alors que les impuretés restent en solution.

Un grand nombre de corps solides, mais pas tous, sont caractérisés par la formation relativement facile de solutions *sursaturées*. Dans ces dernières, la concentration en soluté est plus élevée que celle qui correspond à la solubilité normale dans les conditions données. Une solution sursaturée peut se former notamment par refroidissement délicat d'une solution saturée à une température plus élevée. Après qu'on aura introduit dans cette solution un « germe » sous forme d'un petit cristal de soluté, tout l'excès de celui-ci (au-delà de la proportion correspondant à sa solubilité normale) passe à l'état de cristaux. Cela indique que les solutions sursaturées,

à l'opposé des solutions saturées, sont des systèmes instables qui ne peuvent exister qu'en l'absence de la phase solide du soluté en contact avec eux.

§ 3. **Propriétés des solutions.** La formation des solutions aboutit à la modification non seulement des propriétés du soluté mais encore de celles du solvant. Pour les solutions diluées ces modifications peuvent être de deux types: celles qui dépendent de la nature du soluté et celles qui n'en dépendent pas. Les premières se traduisent

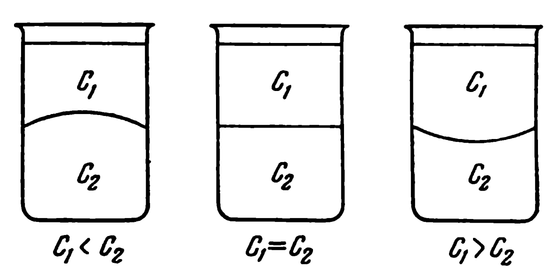


Fig. 76. Principe de l'osmose

par des variations de couleur, de volume, etc., et pour un solvant donné elles sont particulières à chaque soluté. La principale raison des variations du second type est la baisse de la concentration des molécules libres du solvant proprement dit lorsqu'un autre corps y est distribué. Il est évident que cette baisse sera exprimée d'autant plus fortement que les molécules du soluté occuperont une fraction plus importante du volume total (avec leurs enveloppes de solvates), c'est-à-dire que la concentration du soluté sera plus élevée.

L'un des phénomènes directement liés à la variation de concentration des molécules libres du solvant est l'*osmose*. Ce phénomène a lieu lorsque deux solutions de concentrations différentes viennent en contact, n'étant séparées l'une de l'autre que par une membrane *semi-perméable* qui laisse passer les molécules du solvant, mais s'oppose au passage des particules du soluté. La nature même de l'osmose consiste dans le transfert spontané du solvant d'une partie d'un tel système dans une autre.

Prenons un récipient divisé au milieu par une membrane semi-perméable flexible et contenant dans ses parties supérieure et inférieure des solutions à molarités du soluté égales à C_1 et C_2 (fig. 76). Si $C_1 = C_2$, les concentrations du solvant dans les deux solutions seront également identiques. Les quantités de ses molécules passant dans les deux sens à travers la membrane seront, par unité de temps, également identiques. Il s'ensuit que les volumes globaux de deux solutions resteront invariables.

Il en sera autrement si $C_1 \neq C_2$. Admettons que la solution supérieure soit plus diluée ($C_1 < C_2$). Comme la concentration du solvant y sera plus élevée, il passera, par unité de temps, à travers la membrane semi-perméable plus de molécules du solvant dans la direction de haut en bas qu'inversement. Il s'ensuit que le volume de la solution supérieure diminuera, tandis que celui de la solution inférieure augmentera (la membrane flexible fléchira vers le haut). Toutefois, le passage du solvant de haut en bas entraînera l'accroissement simultané de C_1 et la diminution de C_2, c'est-à-dire que les concentrations viendront à l'égalité. Aussitôt que C_1 deviendra égal à C_2, l'osmose prendra fin.

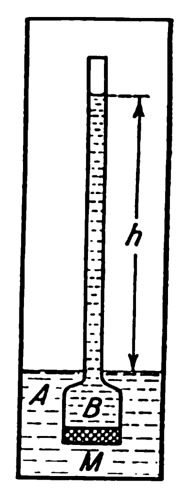


Fig. 77. Appareil pour détermination de la pression osmotique

Si la solution supérieure est plus concentrée ($C_1 > C_2$), son volume augmentera de la même façon aux dépens de la solution inférieure (la membrane flexible fléchira vers le bas). L'osmose cessera à l'instant où il passera, par unité de temps, dans les deux sens à travers la paroi semi-perméable des quantités identiques de molécules du solvant. Les solutions qui satisfont à cette condition s'appellent *isotoniques*.

On peut caractériser numériquement les propriétés osmotiques d'une solution (relativement au solvant pur) en introduisant la notion de *pression osmotique*. On entend par cette dernière la pression complémentaire qu'il convient d'appliquer à une solution considérée pour que l'osmose cesse. La pression osmotique facilite la sortie des molécules du solvant hors de la solution.

Sur la fig. 77 où A désigne le solvant pur, B la solution et M la paroi semi-perméable, la pression osmotique est définie par la hauteur de la colonne de liquide h. Cette pression sera d'autant plus élevée, c'est-à-dire le liquide dans le tube montera sous l'effet de l'osmose d'autant plus haut, que la molarité initiale de la solution sera plus grande.

La plupart des tissus organiques sont semi-perméables. Il s'ensuit donc que l'osmose a une importance primordiale pour les phénomènes vitaux. L'assimilation des aliments, le métabolisme, etc., sont étroitement liés aux différences de perméabilité des tissus à l'eau ou à d'autres solutés. D'autre part, les phénomènes osmotiques permettent d'élucider certains problèmes des rapports entre l'organisme et le milieu. Ce sont notamment des phénomènes osmotiques qui expliquent pourquoi les poissons d'eau douce ne peuvent vivre dans l'eau de mer et pourquoi les poissons marins ne peuvent exister dans l'eau douce.

Les écarts des cellules de certains tissus organiques de leur état normal provoquent généralement des sensations de douleur. Si on plonge, par exemple, dans l'eau de rivière et qu'on y ouvre les yeux, on éprouve rapidement des sensations de douleur dues à la turgescence (augmentation de volume) des cellules oculaires sous l'effet de l'osmose. Celle-ci est conditionnée par le fait que la molarité totale de la solution vacuolaire du tissu oculaire est supérieure à la molarité de l'eau de rivière. L'eau de mer a une pression osmotique beaucoup plus voisine de celle de la solution vacuolaire des tissus de l'œil. Pour cette raison, on peut plonger dans l'eau de mer avec les yeux ouverts sans éprouver de sensations désagréables.

Une autre conséquence importante de la diminution de concentration des molécules libres du solvant qui accompagne la formation d'une solution est la *baisse de la tension de vapeur.*

On sait qu'un liquide se trouve en équilibre avec sa vapeur lorsque le nombre de molécules qui s'évaporent de sa surface est égal au nombre de molécules qui s'y déposent en venant de la phase gazeuse. Une partie de la surface de la solution étant occupée par des molécules plus ou moins solvatées du soluté non volatil, le nombre de molécules du solvant qui s'évaporent de cette surface par unité de temps baisse. Il s'ensuit que dans le cas de la solution l'état d'équilibre s'établit pour une tension de vapeur beaucoup plus basse que dans le cas du solvant pur.

C'est ce fait qui explique en particulier la *déliquescence* de certaines substances solides à l'air. La vapeur d'eau qu'il contient, entrant en contact avec le corps solide, peut former à la surface de ce dernier une quantité infime de solution. Si la tension de vapeur d'eau au-dessus de ce liquide est inférieure à sa pression partielle dans l'air, la vapeur continuera à se condenser, ce qui provoquera une dissolution ultérieure du corps solide. Ce processus ne se terminera que lorsque la concentration de la solution tombera au point que la tension de vapeur d'eau qui règnera au-dessus d'elle viendra à égalité avec la pression partielle de la vapeur d'eau dans l'air.

Le corps déliquescent le plus connu est le chlorure de calcium que l'on dispose parfois en hiver dans des bocaux entre les châssis doubles de fenêtres: en absorbant la vapeur d'eau contenue dans l'air il prévient le givrage des vitres.

Si on représente les valeurs de la tension de vapeur de l'eau pure et de la solution aux différentes températures, la courbe de la solution passera au-dessous de celle de l'eau (fig. 78). Il découle de là des conséquences importantes relatives aux points d'ébullition et aux points de congélation des solutions.

Une solution commence à bouillir lorsque sa tension de vapeur devient égale à la pression extérieure, c'est-à-dire dans les conditions normales à 760 mm Hg. Ainsi qu'on le voit fig. 78, pour la solution cela arrive à une température (B) plus élevée que pour le

solvant pur (*A*). La valeur d'une telle *élévation du point d'ébullition* dépend naturellement de la concentration de la solution.

D'autre part, un liquide se congèle au moment où sa tension de vapeur devient égale à la tension de vapeur de la phase solide corrélative. On voit fig. 78 que la tension de vapeur de la glace est atteinte par la solution à une température plus basse (*D*) que pour l'eau pure (*C*). Il en découle que les solutions se congèlent à des

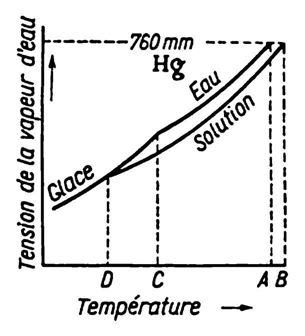


Fig. 78. **Tension de la vapeur d'eau et de la solution**

températures plus basses que le solvant pur, la valeur de l'*abaissement du point de congélation* dépendant de la concentration de la solution. Ainsi, l'eau de l'océan qui contient 3,5 % de sels en solution, se congèle non pas à 0°, mais à —1°,9.

§ 4. **Hypothèse de l'ionisation.** Les études quantitatives des relations entre les propriétés des solutions diluées et la concentration du soluté ont montré que pour toutes ces propriétés (l'abaissement de la tension de vapeur, l'élévation du point d'ébullition, l'abaissement du point de congélation et les phénomènes osmotiques) est valable une seule et même loi : celle des *solutions diluées* (Raoult-Van t'Hoff, 1886). Elle s'énonce ainsi : *les propriétés des solutions diluées varient proportionnellement au nombre de particules du soluté*, c'est-à-dire à la concentration molaire du soluté.

Cela a permis d'élaborer des procédés de détermination des masses moléculaires pour un grand nombre de corps dont la densité de la vapeur ne peut être mesurée. Bien que pour ces mesures on puisse mettre à profit l'une quelconque des propriétés énumérées plus haut des solutions diluées, on utilise le plus souvent l'abaissement du point de congélation.

Exemple. L'étude des solutions aqueuses des corps de masses moléculaires connues montre qu'en dissolvant dans 1 000 g d'eau

une molécule-gramme, la température de congélation baisse de 1°,86. D'après la loi des solutions diluées en dissolvant $^1/_2$ molécule-gramme, le point de congélation devrait baisser de 0°,93, en dissolvant 0,1 molécule-gramme, de 0°,186, etc. Supposons qu'on demande de déterminer la masse moléculaire du glucose. L'analyse élémentaire donne pour ce corps la formule la plus simple CH_2O (la somme des masses atomiques est égale à 30). Il est évident que la formule réelle du glucose sera $(CH_2O)_x$, x pouvant prendre les valeurs de 1, 2, 3, etc. Pour trouver la valeur de x, dissolvons 30 g de glucose dans 1 000 g d'eau et déterminons le point de congélation de la solution obtenue. L'expérience montre que l'abaissement du point de congélation est de 0°,31, c'est-à-dire $^1/_6$ de 1°,86. Il s'ensuit que 30 g de glucose correspondent à $^1/_6$ molécule-gramme, c'est-à-dire que $x = 6$ et que la formule réelle du glucose devient $C_6H_{12}O_6$.

La théorie des solutions diluées qui ramène les variations de différentes propriétés à une relation simple n'était pas toutefois exempte de contradictions internes qui, comme cela arrive souvent, stimulèrent ses progrès ultérieurs. En effet, les conclusions de la théorie confirmées par l'expérience, tant que l'étude avait pour objet les solutions aqueuses des composés organiques, ainsi que les solutions dans d'autres solvants (comme le benzène), se sont montrées inapplicables aux solutions aqueuses des acides, bases et sels. Ainsi, pour une solution contenant une molécule-gramme de NaCl (58,5 g) par 1 000 g d'eau, l'abaissement de la température de congélation a été trouvé égal à 3°,36, c'est-à-dire beaucoup plus grand que ne l'exigeait la théorie. On a observé des faits analogues pour d'autres solutions aqueuses des sels, acides et bases: les abaissements de la température de congélation (et les variations d'autres propriétés générales des solutions) étaient toujours *supérieurs* à la valeur théorique.

On pouvait chercher l'issue à la situation ainsi créée dans deux voies: soit que la théorie elle-même était erronée en ce qui concerne les solutions aqueuses des acides, bases et sels, soit qu'au contraire elle était vérifiée dans ce cas même, les écarts apparents étant dus à l'évaluation incorrecte du nombre de particules en solution. Etant donné que les effets obtenus étaient toujours supérieurs aux résultats que prévoyait la théorie, on pouvait penser qu'en dissolvant par exemple 100 molécules de NaCl, on obtenait en solution plus de 100 particules, c'est-à-dire qu'une partie de molécules du sel se dissociait en particules de moindres dimensions.

Ce problème a été résolu en partant des résultats obtenus dans l'étude de la conductivité électrique des solutions. On savait que les solutions dans des solvants comme le benzène ne sont pas conductrices de courant électrique, alors qu'en solutions aqueuses seuls sont

conducteurs de courant les bases, les acides et les sels, c'est-à-dire les corps qui n'obéissent pas à la loi des solutions diluées.

L'*hypothèse de l'ionisation* introduite par Arrhenius (1887) a relié ces particularités des acides, bases et sels à leur conductivité en solutions, ce qui a permis non seulement d'expliquer qualitativement les deux phénomènes, mais encore de déterminer quantitativement l'un d'eux en partant des résultats obtenus par l'étude de l'autre.

L'hypothèse de l'ionisation consistait essentiellement en ce que les molécules des acides, des bases et des sels en solutions aqueuses se décomposent partiellement en *ions* indépendants. Plus le nombre de ces ions est élevé et plus la conductivité électrique de la solution est grande. Or, à mesure que les molécules se dissocient en ions, le nombre total de particules dissoutes augmente, car on obtient alors à partir d'une particule deux particules nouvelles ou davantage. Il s'ensuit que la loi des solutions diluées se montre également correcte pour les solutions aqueuses des acides, bases et sels si on considère comme particules indépendantes non seulement les molécules mais encore les ions.

Partisan de la théorie « physique » des solutions (§ 2), Arrhenius ne tenait pas compte de l'interaction du soluté avec le solvant et estimait que les molécules se dissociaient en ions *libres* d'après le schéma:

$$NaCl = Na^{+} + Cl^{-}$$

Cette manière de traiter l'ionisation ne permettait pas de l'interpréter correctement.

La compréhension des faits ne devint possible que par synthèse de la théorie d'Arrhenius et de la théorie chimique des solutions. Le mérite d'avoir indiqué la nécessité de cette synthèse appartient à I. Kabloukov (1891) qui formula le problème de la manière suivante: « A notre avis, l'eau, tout en décomposant les molécules du soluté, forme avec les ions des combinaisons labiles qui se trouvent à l'état dissocié; or, selon Arrhenius, les ions se déplaceraient librement tout comme des atomes isolés qui naissent par dissociation des molécules d'halogènes à haute température. »

Du point de vue de Kabloukov, les solutions aqueuses contiennent non pas des ions libres mais des ions *hydratés*, l'hydratation étant la cause principale de l'ionisation des molécules. Pour différencier les ions hydratés des ions libres (non hydratés), les charges positives des premiers sont désignées par des points et les charges négatives par des apostrophes (accents). Pour cette raison, l'ionisation de NaCl en solution doit être représentée non par le schéma cité plus haut, mais comme suit:

$$NaCl = Na^{\bullet} + Cl'$$

Actuellement, l'interprétation de l'ionisation des corps dissous due à Kabloukov est universellement adoptée.

Les ions chargés positivement se nomment généralement *cations*, tandis que les ions chargés négativement reçoivent le nom d'*anions*. La dissociation d'une molécule ionique en ions peut être représentée de la manière suivante. Au voisinage de chaque ion d'une molécule qui se trouve en solution, NaCl par exemple, viennent s'orienter les molécules polaires de l'eau, comme le montre schématiquement pour le cas de Na^+ la fig. 79. Dans la position *A* c'est l'extrémité négative du dipôle qui sera attirée par l'ion, alors que l'extrémité positive sera repoussée. Il s'ensuit que la molécule pivotera et

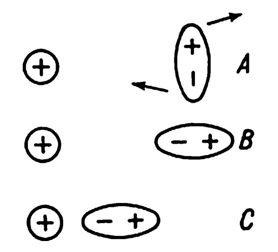


Fig. 79. Orientation d'une molécule polaire au voisinage d'un ion

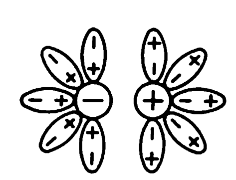


Fig. 80. Dipôles au voisinage d'une molécule ionique

passera dans la position *B*. Or, les grandeurs des charges positive et négative du dipôle sont égales, tandis que les distances qui les séparent de l'ion sont différentes. Pour cette raison, l'attraction sera plus active que la répulsion, et la molécule, après avoir pivoté, sera attirée par l'ion (*C*).

Il est évident que des phénomènes analogues interviendront au voisinage d'un ion négatif. Ainsi, il se formera auprès des deux ions toute une série de molécules d'eau qu'ils auront attirées (fig. 80). Or, les ions attirent les dipôles avec la même force que les dipôles exercent sur les ions. En conséquence, l'attraction entre les ions s'affaiblit au point que l'énergie du mouvement moléculaire en solution devienne suffisante pour les séparer les uns des autres.

Dans le cas des solvants moins polaires que l'eau, l'orientation des dipôles au voisinage des ions est beaucoup moins marquée et l'affaiblissement des forces d'attraction entre ions qu'elle provoque diminue alors. En conséquence, l'énergie du mouvement moléculaire en solution peut devenir insuffisante pour les séparer les uns des autres. Pour cette raison, la dissociation des molécules en ions n'est généralement pas observée dans des solvants aussi peu polaires que le benzène, etc. Elle n'intervient qu'assez faiblement dans des solvants de polarité intermédiaire comme l'alcool.

Les cristaux de la plupart des sels sont constitués d'ions libres, et le processus de la dissolution de ces cristaux peut être rattaché au passage initial en solution non des molécules comme telles, mais des cations et des anions (toujours dans des proportions équivalentes). La formation partielle des molécules est dans ce cas un processus secondaire qui intervient déjà en solution. Les résultats finals correspondant à l'état d'équilibre restent évidemment les mêmes que dans l'étude plus générale de l'ionisation en solutions, exposée plus haut.

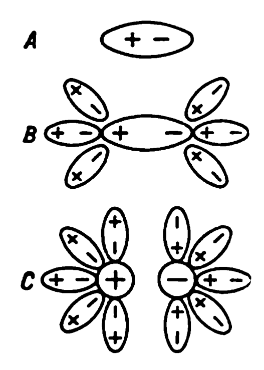


Fig. 81. Représentation schématique de la transformation d'une structure polaire en structure ionique

On observe la dissociation en ions dans une solution aqueuse non seulement pour les molécules ioniques, mais encore pour certaines molécules qui sont polaires à l'état libre. On peut citer comme exemple HCl. L'étape préliminaire de la dissociation est, dans ce cas, la transformation de la structure polaire en structure ionique qui intervient sous l'action des molécules d'eau (fig. 81). Les molécules d'eau attirées par les extrémités de la molécule polaire dissoute (*A*) provoquent un écartement des pôles du dipôle (*B*), et finalement la molécule peut acquérir une structure ionique (*C*).

Le facteur principal qui préside à l'ionisation éventuelle des liaisons intermédiaires entre les liaisons ioniques et les liaisons covalentes du soluté n'est pas la polarité globale du solvant (caractérisée par sa constante diélectrique), mais la présence dans sa molécule d'un atome capable de réagir activement avec l'un des atomes de la liaison intermédiaire donnée (le plus souvent avec un atome d'hydrogène).

Dans le cas des molécules plus complexes, la dissociation en ions se déroule tout d'abord au droit des liaisons ioniques et ensuite au droit de celles des liaisons intermédiaires qui sont capables de se transformer avec assez de facilité en liaisons ioniques. En général, la dissociation en ions n'intervient pas au droit des liaisons à pourcentage de caractère ionique partiel faible ou nul. Considérons à titre d'exemple l'hydrogénosulfate de sodium :

```
Na—O   O
    \ //
     S
    / \\
 H—O   O
```

Dans cette molécule la liaison Na — O est ionique, la liaison H — O a un caractère ionique partiel fortement exprimé, tandis que le caractère ionique partiel des liaisons du soufre avec l'oxygène est

faible. Ce sont les ions Na qui se détachent en premier lieu et ensuite les ions H, alors qu'au droit des liaisons du soufre avec l'oxygène les ions ne se forment pas du tout.

§ 5. Dissociation électrolytique. Les corps conducteurs de courant électrique en solution aqueuse, à savoir les sels, les bases et les acides, s'appellent *électrolytes*, les corps qui ne sont pas conducteurs de courant électrique, *non électrolytes*. Pour cette raison, l'hypothèse de l'ionisation, après avoir été expérimentalement confirmée, a reçu le nom de la *théorie de la dissociation électrolytique*.

Il est naturel que les ions formés par dissociation de différents électrolytes aient un caractère différent. Pour les molécules des sels la dissociation se solde toujours par la formation de cations du métal et d'anions du radical acide. Aussi peut-on définir les *sels* comme des *corps donnant en solution aqueuse des ions du métal et du radical acide*. Exemples:

$$KNO_3 = K^{\cdot} + NO_3' \qquad Na_2SO_4 = 2Na^{\cdot} + SO_4''$$
$$MgCl_2 = Mg^{\cdot\cdot} + 2Cl' \qquad MgSO_4 = Mg^{\cdot\cdot} + SO_4''$$

Dans les molécules des bases parmi les deux liaisons oxygène-métal et oxygène-hydrogène, c'est la première qui s'ionise le plus facilement. Pour cette raison, il se forme par dissociation des cations du métal (qui peuvent être différents) et des anions hydroxyde * (OH') communs à toutes les bases. Ainsi, on peut définir les *bases* comme des *combinaisons donnant en solution aqueuse des ions hydroxyde*. Exemples:

$$NaOH = Na^{\cdot} + OH' \qquad Ba(OH)_2 = Ba^{\cdot\cdot} + 2OH'$$

Selon qu'une base contient un, deux, trois, etc., groupements hydroxyles capables d'être ionisés, elle reçoit le nom de monobase, dibase, tribase, etc. (II, § 5).

Enfin, la dissociation des acides se déroule avec formation de cations hydrogène et d'anions du radical acide. Ces radicaux peuvent être différents, le critère commun à tous les acides étant la formation d'ions hydrogène en solution aqueuse. On appelle donc *acides* les *corps qui donnent en solutions aqueuses des ions hydrogène*. Exemples:

$$HNO_3 = H^{\cdot} + NO_3' \qquad H_2SO_4 = 2H^{\cdot} + SO_4''$$

Selon que l'acide contient un, deux, trois, etc., atomes d'hydrogène capables d'être ionisés, on dit qu'il est monoacide, diacide, triacide, etc.

* Ces anions sont assez communément appelés hydroxyle. La nomenclature de l'Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée réserve le nom d'hydroxyle au groupement (non à l'ion) OH. (*N.d.T.*)

L'ion hydrogène libre (c'est-à-dire un proton dépourvu d'électrons externes) se lie immédiatement en solution à une molécule d'eau en donnant l'ion complexe *oxonium* H_3O^+. Ce dernier subit ensuite l'hydratation comme tous les ions ordinaires. Pour cette raison, sa charge en solution est désignée non pas par le signe +, mais par un point ($H_3O^{\cdot}$). La formation de l'ion oxonium joue un grand rôle dans la dissociation des acides, car c'est elle qui préside essentiellement à la transformation de la structure polaire d'une molécule acide en une structure ionique. Par conséquent, le processus de la dissociation en ions d'une molécule de HCl, par exemple, pourrait être pour plus de précision exprimé par l'équation $H_2O + HCl = H_3O^{\cdot} + Cl'$. Toutefois, cela n'est pas nécessaire, étant donné qu'avec la symbolisation ordinaire on considère l'ion hydrogène comme hydraté ($H^{\cdot}$ et non pas H^+)*.

Les définitions indiquées plus haut des acides et des bases du point de vue de la théorie classique de la dissociation électrolytique ne sont applicables qu'aux solutions aqueuses. Pour tenir compte du caractère chimique des corps qui se classent dans cette catégorie même dans les milieux non aqueux, Brönsted a mis sur pied une *théorie protonique* des acides et des bases (1923). Cette théorie part des définitions suivantes: les *acides* sont des corps qui *perdent* des protons, alors que les *bases* sont des corps qui en *gagnent*. Les rapports entre un acide et une base selon la théorie protonique sont caractérisés par le schéma: *base + proton = acide*. Dans un système de deux corps capables de réagir avec un proton, la base est toujours celui qui le fixe plus fermement, c'est-à-dire celui qui est caractérisé par une *affinité protonique* plus élevée. Ainsi, dans la suite $NH_3 - H_2O - HF$ l'affinité protonique va en diminuant. Pour cette raison, dans un mélange de l'ammoniac et de l'eau, cette dernière agit en tant qu'acide, tandis que dans un mélange H_2O-HF elle se présente comme une base:

$$NH_3 + H_2O = NH_4^+ + OH^- \quad \text{et} \quad H_2O + HF = H_3O^+ + F^-$$

Si pour les acides l'interprétation protonique s'accorde avec les théories traditionnelles et ne fait que les étendre au domaine des solutions non aqueuses, dans le cas des bases les conceptions sont essentiellement différentes. C'est ainsi que NaOH est considéré comme base non pas du fait que ce corps est capable d'éliminer un ion hydroxyde, mais du fait que l'ion hydroxyde peut fixer un proton (avec formation d'une molécule de H_2O). La base n'est donc pas NaOH, mais justement l'ion OH^-.

Etant donné que pour l'eau même, on observe l'équilibre $H_2O \rightleftarrows H^{\cdot} + OH'$, toute modification de la concentration de l'un de ces

* La symbolisation des ions hydratés par des points et des apostrophes tend de plus en plus à disparaître. (*N.d.T.*)

ions doit toujours s'accompagner d'une modification équivalente de la concentration de l'autre. Pour cette raison, dans les solutions aqueuses les deux théories, classique et protonique, conduisent pratiquement aux mêmes résultats.

Comme on a déjà noté (§ 4), le caractère de la dissociation électrolytique d'une molécule est défini dans une large mesure par le caractère ionique partiel de ses liaisons de valence. Plus ce caractère est accentué et plus (toutes choses égales d'ailleurs) elle est ionisable. Or, le caractère ionique partiel de la liaison entre deux éléments quelconques ne constitue pas une propriété invariable de ces derniers, mais dépend plus ou moins d'autres éléments réunis à chacun des éléments considérés. C'est ainsi que le caractère ionique partiel de la liaison hydrogène-oxygène dans les combinaisons du type ROH dépend de la nature chimique de l'atome ou du radical R. Si ce dernier est caractérisé par de fortes propriétés métalliques, sa liaison avec O présente un pourcentage de caractère ionique partiel élevé (jusqu'à 100 % compris) alors que la liaison O — H dans ce cas a un caractère ionique partiel faible. Par contre, si l'atome ou le radical R possède des propriétés non métalliques marquées, sa liaison avec l'oxygène a un caractère ionique partiel faible, la liaison O — H prenant un caractère ionique partiel fort. A titre d'approximation le caractère de chacune des deux liaisons est défini par la facilité relative avec laquelle l'oxygène attire les électrons appartenant à R et à H.

Il découle de ce qui vient d'être dit que la dissociation des corps du type ROH peut intervenir dans deux sens:

$$\begin{array}{ccccc} & \text{I} & & \text{II} & \\ \text{R} & \vdots & \text{O} & \vdots & \text{H} \end{array}$$

La prédominance de l'une ou de l'autre dépend du caractère ionique relatif des liaisons R — O et O — H. C'est ainsi que Na est beaucoup plus métallique que l'hydrogène, et, pour cette raison, la dissociation de NaOH n'intervient pratiquement que selon le type basique (I). Au contraire, dans l'acide nitrique ($HONO_2$) le radical NO_2 présente un caractère non métallique beaucoup plus sensible que l'hydrogène. Aussi sa dissociation ne se déroule-t-elle pratiquement que d'après le type acide (II).

Qu'obtiendra-t-on dans le cas où R par son caractère chimique ne diffère pas trop de l'hydrogène? Il est évident que dans ce cas les caractères ioniques partiels des deux liaisons seront proches. Ici il faudra donc compter avec les deux modes de dissociation possibles. Pareilles *combinaisons capables dans des conditions identiques de libérer en même temps des ions hydrogène et des ions hydroxyde* s'appellent *amphotères*. La prédominance de l'un des modes de dissocia-

tion des amphotères dépendra du caractère ionique partiel des deux liaisons considérées.

En partant des notions simplifiées sur la formation dans tous les cas des liaisons ioniques (III, § 4), on peut montrer d'une façon suggestive la relation entre le caractère de la dissociation des corps du type ROH et la charge, ainsi que le rayon de R. Les schémas indiqués fig. 82 se rapportent aux dérivés des éléments de la troisième

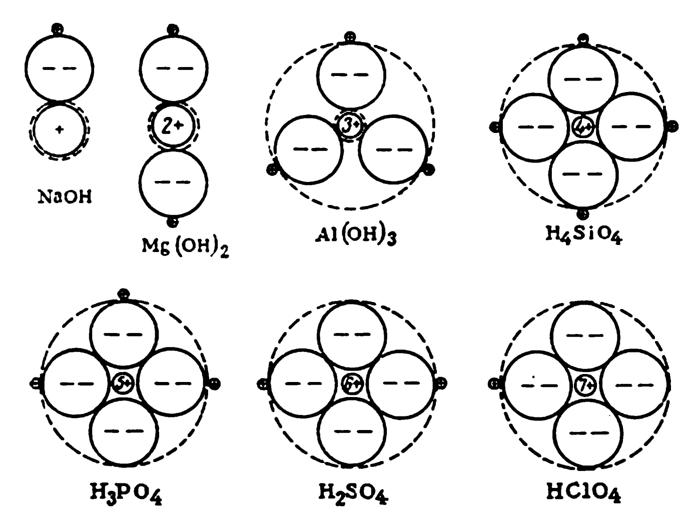


Fig. 82. Caractère de la dissociation en fonction de la charge et du rayon de R

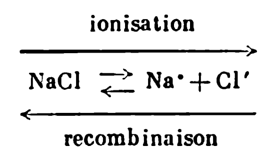
période compris entre le sodium et le chlore. On a représenté en trait interrompu les sens de dissociation observés.

Les forces d'attraction entre les particules chargées d'électricité de signes opposés sont d'autant plus fortes que la charge de chacune d'elles est plus importante et que son rayon est plus petit. Grâce à ses dimensions infimes, l'ion hydrogène dans NaOH et $Mg(OH)_2$ est attiré par l'oxygène plus fortement que l'ion du métal (bien que la charge du magnésium soit plus élevée). Cela étant, les deux corps se dissocient comme des bases. Par suite de l'augmentation de la charge de R et de la réduction de son rayon quand on passe à l'aluminium, les caractéristiques des deux liaisons se rapprochent, et $Al(OH)_3$ constitue un électrolyte amphotère typique. Enfin, dans le cas des quatre autres combinaisons (fig. 82), par suite d'une nouvelle augmentation de la charge de R et de la diminution de son rayon, la liaison de l'hydrogène avec l'oxygène devient moins ferme et ils se dissocient d'après le type acide.

Comme il découle de tout ce qui vient d'être exposé, au point de vue *théorique*, les propriétés amphotères caractérisent l'ensemble des électrolytes du type ROH. Toutefois, la *probabilité* de la dissociation dans un sens ou dans un autre (définie essentiellement par le caractère des liaisons) varie tellement suivant les cas que *pratiquement* on ne peut prendre en compte que l'un de ces sens. Ainsi, la subdivision des corps du type ROH en deux classes opposées (acides et bases) qui s'est amorcée dès le début du XIX[e] siècle conserve encore sa signification.

Le corps amphotère le plus simple est l'eau qui donne par dissociation des ions $H^{\cdot}$ et OH'. Toutefois, cette dissociation est si faible que la concentration de l'ion hydrogène aussi bien que de l'ion hydroxyde dans l'eau pure n'est égale qu'à 10^{-7} ion-g/l.

L'expérience montre que la teneur de l'eau en ions ne varie pas avec le temps. Il s'ensuit que parallèlement à l'ionisation, l'eau est le siège du processus inverse: formation de molécules non dissociées à partir des ions. Une réaction inverse analogue doit se dérouler également au sein de la solution d'un électrolyte: si au cours de leur mouvement désordonné les ions entrent en collision, ils peuvent reformer une molécule. Ainsi, la *dissociation électrolytique est un phénomène réversible*: à un instant donné, l'ionisation des molécules donne naissance à des ions, alors que les chocs entre les ions reforment des molécules. Il est évident qu'en définitive il s'établira un *équilibre* et que par unité de temps il va se former autant de molécules qu'il s'en dissociera. C'est ainsi que pour NaCl on peut l'exprimer par le schéma:



Les molécules ioniques analogues à NaCl sont souvent désignées sous le nom des « couples ioniques ».

L'état d'équilibre de l'électrolyte est caractérisé par son *degré de dissociation*, c'est-à-dire par le *rapport du nombre de molécules dissociées en ions au nombre total de molécules en solution*. On multiplie souvent ce rapport par 100 et on exprime alors le taux p. cent de la partie dissociée rapporté au nombre total de molécules. On peut trouver la valeur numérique des degrés de dissociation en partant des écarts que les électrolytes présentent par rapport à la loi des solutions diluées sous sa forme moléculaire.

Exemple. En partant de l'abaissement du point de congélation, cherchons le degré de dissociation de NaCl dans une solution con-

tenant une molécule-gramme de ce sel (58,5 g) par 1 000 g d'eau. L'abaissement normal pour une telle solution devrait être de 1°,86, or, en réalité on obtient 3°,36 (§ 4). Comme en déterminant le taux de dissociation il importe de connaître non pas les nombres absolus de molécules dissociées et dissoutes, mais seulement leur *rapport*, le raisonnement se simplifie considérablement. Admettons qu'on a dissous 100 molécules de NaCl et qu'en l'absence de dissociation elles doivent donner un abaissement de 1°,86. En réalité, on a trouvé un abaissement majoré dans le rapport de $3.36 : 1{,}86 = 1{,}80$. Il s'ensuit que l'abaissement trouvé correspond à l'abaissement que donneraient non pas 100 mais 180 particules dissoutes. En d'autres mots, sur 100 molécules prises, la part dissociée en ions est telle qu'au total 180 particules se sont formées. Cela ne peut arriver que dans le cas où 80 molécules sur 100 en solution se sont dissociées en ions. En effet, nous avons alors: 20 molécules non dissociées + + 80 ions $Na^{\cdot}$ + 80 ions Cl', au total 180 particules. De cette manière, le degré de dissociation de NaCl dans cette solution est égal à 0,80, c'est-à-dire que 80 % de toutes les molécules dissoutes ont été dissociées.

Les variations de concentration de la solution se répercutent différemment sur les phénomènes d'ionisation et de recombinaison. Etant donné que le premier est influencé seulement par les molécules d'eau qui entourent immédiatement la molécule d'électrolyte, la dilution n'agit pas notablement sur la vitesse d'ionisation. Par contre, la vitesse de recombinaison dans ce cas diminue d'une façon marquée car elle dépend du nombre de chocs entre les ions de signes différents qui diminue lorsque la solution devient plus diluée. En conséquence, l'équilibre se déplace et le *degré de dissociation de l'électrolyte augmente à mesure que l'on dilue la solution.* Il s'ensuit qu'en parlant du degré de dissociation des électrolytes il faut indiquer simultanément la concentration des solutions.

Dans les travaux impliquant l'utilisation des électrolytes il est commode de se servir des concentrations dites *normales* ou *normalités*. On appelle *normale* (*N*) *une solution contenant un équivalent-gramme* (*ou valence-gramme*) *de soluté par litre.* On trouve la valeur de l'équivalent-gramme ou la valence-gramme en divisant la masse moléculaire de l'électrolyte par le nombre de liaisons de valence mises en jeu entre les ions qui forment sa molécule. C'est ainsi que les équivalents-grammes de HNO_3, $Ba(OH)_2$, $Al_2(SO_4)_3$ sont égaux respectivement à M, M/2 et M/6. Le principal avantage de ce mode d'expression de la concentration des électrolytes par comparaison à d'autres consiste en ce que, à normalité égale des solutions, *toute* base réagira avec *n'importe quel* acide en volumes égaux. En ce qui concerne la symbolisation des concentrations, tout ce qui a été dit plus haut sur les molarités reste valable pour les normalités (§ 2).

A normalités égales des solutions, différents électrolytes se dissocient à un degré inégal. Il en va plus simplement pour les sels où la liaison du métal avec le radical acide présente un caractère ionique. Toutefois, même dans ces cas, les conditions de la dissociation peuvent être différentes. Par exemple, la molécule de NaCl est constituée d'ions à une charge, tandis que la molécule de $MgSO_4$ se compose d'ions à charge double. Il est évident que dans le deuxième cas les forces d'attraction entre les ions doivent être plus élevées. Il s'ensuit que, toutes choses égales d'ailleurs, le degré de dissociation d'un sel du type $M^{++}A^{--}$ sera inférieur à celui du sel du type M^+A^-. Les sels des types $M^{++}A_2^-$ et $M_2^+A^{--}$ (par exemple, $MgCl_2$ et Na_2SO_4) occuperont une certaine position intermédiaire.

Dans le tableau ci-après on a comparé les degrés de dissociation expérimentalement mesurables des sels de différents types, ainsi que ceux de plusieurs acides et bases. Ces corps se dissocient très différemment, mais dans tous les cas beaucoup plus fortement que l'eau (citée dans ce tableau).

Degrés de dissociation (α) en solutions décinormales

Electrolytes	α	α (%)	Electrolytes	α	α (%)
Sels			Acides		
Type M^+A^- . . .	0,80-0,90	80-90	CH_3COOH . . .	0,014	1,4
— $M^{++}A_2^-$ . . .	0,70-0,80	70-80	H_2CO_3	0,0017	0,17
— $M_2^+A^{--}$ . . .			HCN	0,0001	0,01
— $M^{++}A^{--}$ . .	0,35-0,45	35-45	H_2O	$2\cdot10^{-9}$	$2\cdot10^{-7}$
Acides			Bases		
HNO_3, HCl . . .	0,90-0,95	90-95	KOH, NaOH . .	0,90-0,95	90-95
H_2SO_4	0,60	60	$Ba(OH)_2$ . . .	0,77	77
HF	0,08	8	NH_4OH	0,014	1,4

Les électrolytes dissociés à 30 % et davantage dans les conditions indiquées reçoivent généralement le nom d'*électrolytes forts*, ceux dont les degrés de dissociation s'échelonnent de 3 % à 30 % s'appellent *électrolytes moyens*, tandis que les électrolytes encore moins dissociés reçoivent le nom d'*électrolytes faibles*. Ainsi qu'on le voit d'après le tableau cité, tous les sels, à quelques exceptions près qui seront indiquées en lieu opportun, sont des électrolytes forts.

Les degrés de dissociation des *électrolytes forts*, déterminés directement par l'expérience, ne sont que des degrés *apparents* en ce sens qu'ils ne correspondent pas aux degrés de dissociation réels des molécules respectives. Cette

divergence est due aux interactions électrostatiques des ions qui se manifestent nettement dans les solutions d'électrolytes forts où les ions sont en très grand nombre et influent sur les résultats des mesures expérimentales du degré de dissociation (en les entachant d'erreurs par défaut). Si on tient compte de ces interactions, il se trouve qu'en solutions diluées les électrolytes forts sont presque totalement dissociés (il fut même un temps où l'on supposait qu'ils étaient dissociés à 100 %). Par contre, pour les électrolytes faibles (dont les solutions contiennent relativement peu d'ions) pareille interaction est assez faible et les degrés de dissociation apparents de ces corps coïncident pratiquement avec les degrés de dissociation réels. Malgré les écarts entre les degrés de dissociation réels et apparents chez les électrolytes forts, on peut s'en servir pour caractériser et comparer acides, bases et sels. En effet, leurs degrés de dissociation apparents sont approximativement proportionnels aux degrés réels.

La présence réelle de molécules non dissociées d'un électrolyte fort au sein de ses solutions aqueuses peut parfois être décelée par expérience directe. C'est ainsi qu'il existe au-dessus de l'acide chlorhydrique concentré une tension de vapeur notable de HCl. A partir de ses solutions aqueuses (au-dessus de 2,5 M) $AgClO_4$, qui est un électrolyte fort typique, est partiellement extrait par du benzène. Il est évident que l'existence de molécules non dissociées dans des solutions suffisamment concentrées des électrolytes forts qui vient d'être établie est incompatible avec la négation formelle de leur présence au sein de solutions plus diluées.

Les électrolytes à ions polyvalents sont caractérisés par une dissociation par stades, nettement observable pour les polyacides. C'est ainsi que le premier stade d'ionisation de l'acide phosphorique se déroule d'après le schéma:

$$H_3PO_4 \rightleftarrows H^{\bullet} + H_2PO_4'$$

L'ion H_2PO_4' étant chargé négativement, le deuxième ion hydrogène ne peut se libérer que beaucoup plus difficilement que le premier. Aussi le second stade d'ionisation

$$H_2PO_4' \rightleftarrows H^{\bullet} + HPO_4''$$

se déroule-t-il moins activement. Le dernier hydrogène doit s'arracher d'un ion négatif doublement chargé. Pour cette raison, le troisième stade d'ionisation

$$HPO_4'' \rightleftarrows H^{\bullet} + PO_4'''$$

en solution d'acide phosphorique ne se réalise presque pas.

La dissociation électrolytique est un phénomène réversible qui conduit à l'établissement de l'équilibre. C'est ainsi que pour l'acide acétique on a

$$CH_3COOH \rightleftarrows CH_3COO' + H^{\bullet}$$

En appliquant la loi d'action de masse à cet équilibre, on obtient:

$$\frac{[CH_3COO'][H^{\bullet}]}{[CH_3COOH]} = K$$

La constante d'équilibre K caractérise ici la dissociation électrolytique de CH_3COOH et s'appelle pour cette raison *constante de dissociation*. Plus cette constante est élevée et plus le corps considéré est ionisé.

Désignons par C la molarité d'un électrolyte qui se dissocie en deux ions et appelons α son degré de dissociation. La concentration de chaque ion sera égale à αC, tandis que la concentration des molécules non dissociées sera de $(1-\alpha) C$. D'après la loi d'action de masse, on aura

$$\frac{\alpha C \cdot \alpha C}{(1-\alpha) C} = K \quad \text{ou} \quad K = \frac{\alpha^2}{1-\alpha} C$$

Cette expression, celle de la *loi de dilution* (ou d'Ostwald), relie le degré de dissociation à la constante de dissociation et permet de calculer l'une de ces grandeurs en partant de l'autre. A titre d'exemple citons les valeurs expérimentales pour l'acide acétique:

C	0,001	0,005	0,01	0,05	0,1	0,2
α	0,124	0,060	0,042	0,019	0,014	0,0095
$K \cdot 10^5$	1,80	1,82	1,83	1,85	1,85	1,82

Etant donné la faible valeur de α dans des solutions modérément diluées, pour les calculs approchés d'électrolytes faibles on peut admettre que $1-\alpha = 1$. Dans ce cas, la loi de dilution prend la forme $K = \alpha^2 C$. On tire de là $\alpha = \sqrt{K/C}$.

En considérant l'expression citée plus haut pour la constante de dissociation de CH_3COOH, on voit que si $[CH_3COOH] = [CH_3COO']$ la concentration des ions hydrogène deviendra numériquement égale à la constante de dissociation. Cela arrive dans une solution d'acide faible au cas où cet acide serait *à moitié* neutralisé par une base forte. La détermination de la concentration des ions hydrogène dans une telle solution permet, par conséquent, de mesurer directement la valeur de la constante de dissociation. Un raisonnement analogue est valable pour des monobases faibles.

Etant donné que la constante de dissociation n'est pas fonction de la concentration de la solution, elle fournit une caractéristique plus générale de l'électrolyte que le taux de dissociation. Cela n'est vrai, toutefois, que pour les électrolytes faibles dont les solutions contiennent un nombre d'ions relativement modéré. Par contre, dans le cas des électrolytes forts, on constate l'influence marquée d'interaction électrostatique des ions, ce qui provoque des écarts par rapport à la loi d'action de masse et des variations de la valeur de K lorsque la solution est diluée. Pour cette raison, dans le tableau ci-après les constantes de dissociation ne sont données que pour quelques électrolytes faibles.

Constantes de dissociation

Electrolytes	K	Electrolytes	K
H_3PO_4 K_1	$7\cdot10^{-3}$	H_2O_2	$2\cdot10^{-12}$
K_2	$6\cdot10^{-8}$	CH_3COOH . . .	$2\cdot10^{-5}$
K_3	$3\cdot10^{-12}$	HCN	$7\cdot10^{-10}$
H_2CO_3 K_1	$4\cdot10^{-7}$	H_2O	$2\cdot10^{-16}$
K_2	$5\cdot10^{-11}$	NH_4OH	$2\cdot10^{-5}$

En confrontant les valeurs des constantes correspondant à l'ionisation du premier, du second et du troisième atome d'hydrogène de l'acide phosphorique (K_1, K_2, K_3), on aperçoit l'influence considérable qu'exerce lors des dissociations successives l'accroissement de charge de la particule qui se dissocie.

Il a été possible d'étendre la loi d'action de masse aux électrolytes forts en remplaçant les concentrations analytiquement déterminables (C) par des concentrations actives dites *activités* (a). La relation entre ces deux grandeurs est donnée par $a = f \cdot C$, f étant le *coefficient d'activité*. Ce dernier est un paramètre exprimant *en gros* toutes les interactions des champs de forces qui entrent en jeu dans ce système. Il est donc impossible de l'interpréter d'une façon univoque, et ce coefficient reste essentiellement empirique.

Le coefficient d'activité d'un corps peut être déterminé par plusieurs procédés expérimentaux. Les résultats des déterminations indépendantes de ce genre s'accordent généralement bien entre eux. La valeur du coefficient d'activité d'un soluté dépend de la concentration de la solution, de sa composition, de la température, etc.

En partant du fait que la constante de dissociation d'un électrolyte faible est une grandeur constante à une température donnée, on peut modifier artificiellement les concentrations de ses différents ions en solution. On s'en sert fréquemment pour abaisser la concentration des ions hydrogène ou hydroxyde, c'est-à-dire l'*acidité* ou l'*alcalinité* du milieu.

Soit, par exemple, une solution d'acide acétique dont il s'agit de réduire l'acidité. En vertu de ce qui précède on a pour cette solution

$$\frac{[CH_3COO'][H^{\cdot}]}{[CH_3COOH]} = K$$

Si nous augmentons la concentration des ions CH_3COO', la constante K restant invariable, la concentration des ions hydrogène doit baisser. Si, par contre, on désire augmenter la concentration des ions CH_3COO' on peut le réaliser très simplement en additionnant à la solution un sel d'acide acétique quelconque, notamment

CH_3COONa. Ce sel, étant fortement dissocié, fournit beaucoup d'ions CH_3COO', et l'acidité du milieu diminue sensiblement. De même, si on ajoute à une solution d'hydroxyde d'ammonium un sel d'ammonium quelconque, NH_4Cl par exemple, la concentration des ions OH' diminuera et la basicité de la solution aussi.

Si on applique la loi d'action de masse à la dissociation de l'eau, on obtient

$$\frac{[H^{\cdot}][OH']}{[H_2O]} = K \quad \text{ou} \quad [H^{\cdot}][OH'] = K[H_2O]$$

En désignant $K[H_2O]$ par K_e on obtient $[H^{\cdot}]\,[OH'] = K_e$. La valeur de K_e est égale au produit des concentrations des ions $H^{\cdot}$ et OH' dans l'eau et s'appelle *produit ionique de l'eau.* Il est facile de trouver sa valeur numérique étant donné que K et $[H_2O]$ sont connus : la constante de dissociation de l'eau (K) est égale à $2 \cdot 10^{-16}$, tandis que la concentration des molécules non dissociées de l'eau est pratiquement égale (par suite de sa dissociation infime) au nombre total de moles par litre, c'est-à-dire à $1\,000 : 18 = 55{,}56$. Il s'ensuit que $K_e = 2 \cdot 10^{-16} \cdot 55{,}56 = 1{,}1 \cdot 10^{-14}$.

Le produit ionique de l'eau est une grandeur extrêmement importante étant donné qu'il permet de trouver pour toute solution aqueuse la concentration de OH' lorsque la concentration de $H^{\cdot}$ est connue et inversement. C'est ainsi notamment que dans une solution décinormale d'acide acétique, la concentration des ions hydrogène est égale à $1{,}4 \cdot 10^{-3}$ ion-g/l. Il s'ensuit que dans cette solution

$$[OH'] = \frac{K_e}{[H^{\cdot}]} = \frac{1{,}1 \cdot 10^{-14}}{1{,}4 \cdot 10^{-3}} = \frac{11 \cdot 10^{-15}}{1{,}4 \cdot 10^{-3}} = 7{,}8 \cdot 10^{-12}$$

Pour l'eau pure $[H^{\cdot}] = [OH'] = \sqrt{K_e} = 10^{-7}$ ion-g/l.

En utilisant le produit ionique de l'eau, on peut exprimer n'importe quelle *réaction du milieu* (acide, neutre ou basique) en partant seulement de la concentration des ions *hydrogène.* Dans une solution neutre $[H^{\cdot}]$ (on la désigne souvent sous forme de C_H) est toujours égale à 10^{-7}. Il est évident qu'en solution acide elle est plus élevée, alors qu'en solution basique elle est plus basse. Ainsi, quand on passe du milieu neutre à un milieu de plus en plus acide C_H prend les valeurs de 10^{-6}, 10^{-5}, 10^{-4}, etc. ; par contre, si on passe à des milieux de plus en plus basiques, on a $C_H = 10^{-8}$, 10^{-9}, 10^{-10}, etc. (fig. 83).

On peut simplifier encore l'expression quantitative de la réaction du milieu en prenant pour base le pH (*indice d'hydrogène*), défini par la relation $pH = -\log C_H$. Dans ce cas, un milieu neutre est caractérisé par un pH = 7, un milieu acide par des pH = 6, 5, 4, etc. ; un milieu basique par des pH = 8, 9, 10, etc. (fig. 83). Il s'entend qu'il peut y exister toutes les valeurs intermédiaires du pH (intermédiaires entre des nombres entiers).

Pratiquement, il est commode de déterminer la réaction du milieu en s'aidant d'*indicateurs*, c'est-à-dire de corps qui modifient leur coloration suivant la concentration relative en ions $H^{\cdot}$ et OH'. L'indicateur le plus connu est le *tournesol* qui se colore en rouge en présence d'un excès de $H^{\cdot}$ (c'est-à-dire en milieu acide) et en bleu en présence d'un excès de OH' (c'est-à-dire en milieu basique). En milieu neutre le tournesol présente une coloration violette. Si on

$[H^{\cdot}]$	10^{-2}	10^{-3}	10^{-4}	10^{-5}	10^{-6}	10^{-7}	10^{-8}	10^{-9}	10^{-10}	10^{-11}	10^{-12}	$[H^{\cdot}]$
← Augmentation de l'acidité						Augmentation de la basicité →						
pH	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	pH

Fig. 83. Désignation symbolique de la réaction du milieu

trempe dans la solution à essayer un papier-filtre imbibé de tournesol, on peut, d'après sa coloration, déterminer immédiatement la réaction du milieu.

Le virage des différents indicateurs intervient aux concentrations variées des ions hydrogène, circonstance essentielle pour l'analyse chimique. C'est ainsi que le virage du tournesol du rouge au bleu s'observe pour un pH = 7 environ, le virage du méthylorange (du rouge au jaune) intervient pour un pH = 4, celui de la phénolphtaléine (de l'incolore au pourpre) pour un pH = 9. En s'aidant d'un jeu de différents indicateurs, on peut déterminer avec une grande précision la valeur du pH.

La dissociation d'un électrolyte en ions n'est pas liée dans la plupart des cas à un dégagement ou à une absorption de chaleur notable. Pour cette raison, de faibles variations de la température n'influent sur elle qu'assez faiblement.

L'eau occupe une position à part, sa dissociation s'accompagnant d'une absorption de chaleur considérable:

$$H_2O + 13{,}7 \text{ kcal} \rightleftarrows H^{\cdot} + OH'$$

Pour cette raison, le *degré de dissociation de l'eau augmente fortement à chaud.* Nous retrouverons encore ce phénomène, car il revêt une importance considérable pour certaines réactions en milieux aqueux.

§ 6. **Réactions ioniques.** Tout ce qui vient d'être exposé au paragraphe précédent montre qu'une solution diluée d'un électrolyte fort contient le soluté presque exclusivement sous forme d'ions. Etant donné que ces derniers ne sont pas liés directement les uns aux autres, chacun est caractérisé par des propriétés déterminées indépendamment de la combinaison au sein de laquelle il a été intro-

duit en solution. Ainsi, quel que soit l'acide considéré, les ions hydrogène font toujours virer au rouge le papier tournesol, confèrent à la solution un goût acide, etc. Pour cette raison, certaines propriétés d'une solution diluée d'un électrolyte fort sont au fond la somme des propriétés de différents ions qui la constituent.

Il en est autrement pour des solutions concentrées d'électrolytes forts et des solutions d'électrolytes faibles. Là, de pair avec les ions, on se trouve en présence de quantités considérables de molécules non dissociées dont les propriétés peuvent différer sensiblement de celles des ions.

Si nous mélangeons des solutions diluées de deux électrolytes AX et BY (A et B étant des ions positifs, X et Y des ions négatifs), le liquide contiendra tous les quatre ions possibles: $A^{\cdot}$, $B^{\cdot}$, X' et Y'. En effectuant continuellement des mouvements désordonnés, ils peuvent s'entrechoquer dans des combinaisons différentes:

$$1)\ A^{\cdot}+B^{\cdot} \quad 3)\ A^{\cdot}+X' \quad 5)\ A^{\cdot}+Y'$$
$$2)\ X'+Y' \quad 4)\ B^{\cdot}+Y' \quad 6)\ B^{\cdot}+X'$$

Les charges étant identiques, les chocs des deux premiers types n'aboutiront pas à la formation d'un corps composé. Par contre, les chocs de l'un des types suivants pourront former une molécule correspondante; dans les cas 3 et 4 on retrouvera les substances initiales, alors que dans les cas 5 et 6 il se créera des corps nouveaux: AY et BX. La possibilité de formation en solution de chacun des quatre corps est indiquée par l'équation

$$AX+BY \rightleftarrows AY+BX$$

qui montre qu'indépendamment des corps de départ AX et BY ou AY et BX, on aboutira en définitive à un même état d'équilibre.

L'état d'équilibre dans un système de ce genre dépend des propriétés des corps capables de se former. Le rôle principal dans ce cas revient à la probabilité de formation d'un certain corps à partir d'eux, déterminée par le nombre relatif de chocs entre les ions correspondants.

Supposons que les concentrations de tous les quatre ions soient à peu près égales comme dans le système

$$\overrightarrow{}$$
$$NaNO_3+HCl \rightleftarrows HNO_3+NaCl$$
$$\overleftarrow{}$$

où tous les corps réagissants sont dissociés à peu près au même degré. Les chances de formation de chacun des corps, dans le cas considéré, sont presque les mêmes. Schématiquement, cela est indiqué par des flèches extérieures de longueur égale.

Si l'un des corps est plus faiblement dissocié que les autres, les ions correspondants au cours de sa formation seront liés en molécules non dissociées dont la concentration en solution deviendra moindre, et les chances de formation des corps suivant la réaction inverse diminueront. L'équilibre se déplacera alors dans le sens correspondant à la formation d'un corps moins dissocié. Ce cas se réalise notamment dans le système

$$\overrightarrow{\qquad\qquad\quad} \\ CH_3COONa + HCl \rightleftarrows CH_3COOH + NaCl \\ \overleftarrow{\qquad\qquad}$$

Etant donné la dissociation relativement faible de l'acide acétique, les concentrations des ions CH_3COO' et $H^{\cdot}$ seront fortement abaissées. De ce fait, la probabilité de leurs réactions avec les ions $Na^{\cdot}$ et Cl', réaction qui conduirait à la formation de CH_3COONa et HCl sera réduite. En comparant le système considéré au précédent, on aura

système	système
$NaNO_3 + HCl \rightleftarrows HNO_3 + NaCl$	$CH_3COONa + HCl \rightleftarrows CH_3COOH + NaCl$
beaucoup de : $Na^{\cdot}$, NO', $H^{\cdot}$, Cl'	$Na^{\cdot}$, Cl', CH_3COOH
peu de : $NaNO_3$, HCl, HNO_3, NaCl	CH_3COO', $H^{\cdot}$, CH_3COONa, HCl, NaCl

Si au lieu de CH_3COONa on prend un sel du cyanure d'hydrogène qui a des propriétés acides très faibles, l'équilibre se déplacera davantage à droite comme sur le schéma suivant :

$$\overrightarrow{\qquad\qquad\qquad\quad} \\ NaCN + HCl \rightleftarrows HCN + NaCl \\ \overleftarrow{\quad}$$

De ce qui vient d'être considéré il découle un principe extrêmement important : *les réactions entre ions tendent vers la formation de corps faiblement dissociés.* L'équilibre de cette dernière réaction est si fortement déplacé à droite qu'on peut la considérer comme pratiquement irréversible. Il en résulte que les *acides forts déplacent les acides faibles à partir de leurs sels.*

La baisse de la concentration de certains ions en solution, ainsi que le déplacement de l'équilibre qu'elle suscite, peuvent intervenir non seulement par formation d'un corps peu dissocié, mais encore par suite du départ d'un corps de la « zone de la réaction ». Si, par exemple, ce corps est volatil dans les conditions de l'expérience, il s'évaporera du système en réduisant par là même la possibilité de la réaction inverse. La plupart du temps les corps volatils sont également des corps peu dissociés. Toutefois, le cas inverse est possible. C'est ainsi que si on prend des solutions diluées de NaCl et

de H_2SO_4, il s'établira dans le système

$$2NaCl + H_2SO_4 \rightleftarrows Na_2SO_4 + 2HCl$$

un équilibre quelque peu déplacé à gauche (étant donné que H_2SO_4 est moins dissocié que HCl). Par contre, en prenant une solution concentrée de NaCl et H_2SO_4 concentré, on peut, en chauffant, déplacer entièrement l'équilibre à droite par volatilisation du chlorure d'hydrogène (on désigne souvent la volatilité d'un corps par une flèche orientée vers le haut):

$$2NaCl + H_2SO_4 \rightleftarrows Na_2SO_4 + 2HCl \uparrow$$

Beaucoup plus souvent on a affaire à la formation de corps difficilement solubles qui s'éliminent de la zone de la réaction sous forme de précipité (ce que l'on désigne souvent par une flèche dirigée vers le bas). Il est évident que la concentration des ions correspondants baisse dans ces cas aussi, et la possibilité de la réaction inverse diminue. C'est ainsi que dans le système

$$AgNO_3 + HCl \rightleftarrows HNO_3 + AgCl \downarrow$$

l'équilibre est déplacé à fond à droite par suite de la faible solubilité de AgCl.

La réaction précédente s'écrit sous la forme ionique:

$$Ag^{\bullet} + NO_3' + H^{\bullet} + Cl' = H^{\bullet} + NO_3' + AgCl \downarrow$$

Les ions $H^{\bullet}$ et NO_3' restant inchangés, on peut les éliminer de l'équation. Cette dernière prend alors la forme:

$$Ag^{\bullet} + Cl' = AgCl \downarrow$$

Sous cette forme plus générale l'équation montre que la formation d'un précipité blanc, pratiquement insoluble, de AgCl intervient dans tous les cas où l'ion $Ag^{\bullet}$ se rencontre avec l'ion Cl' sans tenir compte de la nature des autres ions. Il s'ensuit que $AgNO_3$ peut servir de substance indicatrice de la présence ou de l'absence de l'ion Cl' au sein d'une solution. Autrement dit, $AgNO_3$ est un réactif caractéristique de l'ion Cl'. A son tour, HCl peut également servir de réactif pour caractériser l'ion $Ag^{\bullet}$.

Etant donné que les électrolytes forts sont presque complètement dissociés dans des solutions très diluées, il est parfois commode d'exprimer la solubilité des sels peu solubles au moyen du *produit de solubilité* (PS) *égal au produit des concentrations des ions d'un*

électrolyte peu soluble et fort dans sa solution saturée. C'est ainsi que dans une solution saturée de AgCl dans les conditions ordinaires $[Ag^{\cdot}] = [Cl'] = 1 \cdot 10^{-5}$ ion-g/l. On tire de là $[Ag^{\cdot}]\,[Cl'] = 1 \cdot 10^{-10}$. Dans le cas général d'un électrolyte peu soluble fort du type A_xB_y l'expression du produit de solubilité a la forme: $PS = [A]^x\,[B]^y$. Les valeurs numériques des produits de solubilité de différents corps peuvent être extrêment variables. Elles sont très importantes pour l'analyse chimique.

Les réactions considérées plus haut peuvent être nommées des « réactions de double échange », un couple de corps pouvant donner naissance à un autre couple par simple échange d'ions. Théoriquement, les réactions de double échange sont toujours *réversibles*, et à chaque système dans les conditions données répond un état d'équilibre déterminé. Cet équilibre est déplacé (souvent à fond) dans le sens de la formation de corps: *peu dissociés, difficilement solubles, très volatils.*

Souvent on rencontre des phénomènes auxquels participent des corps difficilement solubles parmi les substances initiales et finales, comme dans les réactions

$$CaCO_3\downarrow + Na_2SO_4 \rightleftarrows CaSO_4\downarrow + Na_2CO_3$$

$$BaCO_3\downarrow + Na_2SO_4 \rightleftarrows BaSO_4\downarrow + Na_2CO_3$$

L'équilibre de pareils systèmes se déplace dans le sens de la formation du corps *le moins soluble.* Etant donné que la solubilité de $CaCO_3$ ($PS = 5 \cdot 10^{-9}$) est beaucoup plus faible que celle de $CaSO_4$ ($PS = 6 \cdot 10^{-5}$), l'équilibre du premier système est fortement déplacé à gauche. Par contre, $BaCO_3$ ($PS = 8 \cdot 10^{-9}$) étant plus soluble que $BaSO_4$ ($PS = 1 \cdot 10^{-10}$), l'équilibre du second système est déplacé à droite.

On rencontre des cas où dans un système donné il se forme simultanément un corps peu dissocié et un corps difficilement soluble. Si ce phénomène intervient lorsque la réaction évolue dans un même sens, l'équilibre de celle-ci se déplacera davantage que sous l'effet d'un seul facteur. On observe plus souvent la formation d'un corps peu dissocié lorsque la réaction évolue dans un sens, un corps difficilement soluble naissant lorsque la réaction va en sens inverse.

L'équilibre de systèmes de ce genre se déplace vers celui des corps dont la formation donne lieu à une liaison *plus ferme* de l'ion formé. Comme cela dépend aussi bien de la solubilité de l'électrolyte difficilement soluble que du degré de dissociation du corps faiblement dissocié en formation, l'un ou l'autre de ces phénomènes peut devenir prédominant. Ainsi, dans les systèmes

$$FeS\downarrow + 2H^{\cdot} \rightleftarrows Fe^{\cdot\cdot} + H_2S \quad \text{et} \quad CuS\downarrow + 2H^{\cdot} \rightleftarrows Cu^{\cdot\cdot} + H_2S$$

le corps faiblement dissocié est le même, à savoir le sulfure d'hydrogène. Or, l'équilibre du premier système est pratiquement à fond déplacé à droite, l'équilibre du second système étant complètement déplacé à gauche. Cela est dû au fait que dans le sulfure d'hydrogène les ions S^{2-} y sont liés plus fermement que dans le sulfure de fer, alors que le sulfure de cuivre est beaucoup moins soluble que FeS, et les ions S^{2-} y sont liés encore plus fermement que dans H_2S.

La formation de combinaisons peu dissociées explique de nombreux cas de dissolution par les acides des corps qui sont pratiquement insolubles dans l'eau. On pourrait citer comme exemple la réaction de dissolution de FeS basée sur la formation de H_2S peu dissocié.

La dissolution du sel d'un acide faible dans des acides plus forts doit se dérouler d'autant plus rapidement qu'une concentration plus élevée d'ions $H^{\cdot}$ naît dans la solution de l'acide donné, c'est-à-dire que ce dernier est plus fort. En général, c'est ce qui a effectivement lieu. Toutefois, on observe des exceptions apparentes. C'est ainsi que $CaCO_3$ se dissout dans l'acide acétique dilué beaucoup plus vite que dans l'acide sulfurique qui est un acide fort. Le retard à la dissolution est dû, dans ce cas et dans d'autres cas analogues, à la formation sur $CaCO_3$ d'une couche superficielle de $CaSO_4$, produit difficilement soluble de la réaction, qui entrave l'interaction ultérieure de $CaCO_3$ avec l'acide.

L'eau est l'une des substances le moins dissociées qui puissent se former dans les réactions ioniques. C'est pour cette raison que les cas de déplacement des équilibres dans les réactions ioniques dus à la formation de molécules non dissociées d'eau sont particulièrement fréquents. Outre l'interaction des bases avec les acides (*réaction de neutralisation*), on peut classer ici les réactions des bases avec les anhydrides d'acides et des oxydes métalliques avec les acides.

En représentant la réaction de neutralisation sous la forme ionique, on obtient

$$Na^{\cdot} + OH' + H^{\cdot} + Cl' = Na^{\cdot} + Cl' + H_2O$$

soit, en éliminant les ions qui ne varient pas au cours de la réaction

$$H^{\cdot} + OH' = H_2O$$

Cette expression est l'équation générale des réactions de neutralisation. Elle montre que dans tous les cas où les ions $H^{\cdot}$ se rencontrent avec les ions OH', ils se combinent en molécules d'eau. Dans ce cas, on constate aussi bien la disparition des propriétés « acides » des ions $H^{\cdot}$ (acides) que des ions « basiques » OH' (bases), et la solution acquiert un caractère « neutre », propre à l'eau et dû à l'égalité des concentrations des ions $H^{\cdot}$ et OH'. De là vient le nom même de la « réaction de neutralisation » qui n'est au fond qu'un cas particulier des réactions de double échange.

On a représenté fig. 84 les variations de la réaction du milieu dans différents cas de neutralisation (au sein des solutions décinormales). Si l'acide et la base sont tous deux des électrolytes forts (comme HCl et NaOH), le passage par le rapport d'équivalence entre eux s'accompagne d'un saut très brusque du pH, c'est-à-dire d'une forte variation de la réaction du milieu. Par contre, lors de l'interaction d'un acide faible avec une base faible (CH_3COOH et NH_4OH), ce saut brusque est presque inexistant. Dans le cas mixte, la courbe de neutralisation devient dissymétrique. La différence de caractère des courbes de neutralisation est d'une grande importance dans l'analyse quantitative.

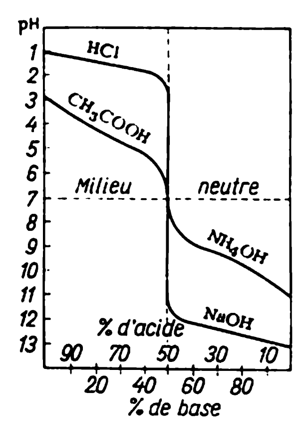


Fig. 84. Variations du pH lors de la neutralisation

Jusqu'ici on n'a considéré que les réactions ioniques qui se déroulent entre des *quantités équivalentes* des réactifs. L'augmentation de la concentration de l'un d'eux modifie la position de l'équilibre dans le système. Cette circonstance est capitale du point de vue pratique étant donné que le rendement en produits finals peut être souvent augmenté par l'accroissement de la concentration d'un des corps de départ. D'une façon générale, en technique on évite autant que possible les phénomènes réversibles et on cherche toujours à déplacer l'équilibre dans le sens le plus avantageux. Ainsi qu'on l'a mentionné (IV, § 3), la loi d'action de masse et le principe de déplacement des équilibres peuvent fournir des indications importantes dans ce domaine.

Dans de nombreux cas, c'est la *réaction du milieu* qui oriente essentiellement les phénomènes. L'exemple le plus simple est la dissociation d'un électrolyte amphotère quelconque. Ainsi, $Zn(OH)_2$ peut se dissocier en ions soit comme base, soit comme acide. Il s'ensuit que ce corps est simultanément caractérisé par les équilibres suivants:

en milieu alcalin $\longrightarrow$

$$Zn^{\cdot\cdot} + 2OH' \rightleftarrows ZnOH^{\cdot} + OH' \rightleftarrows Zn(OH)_2 \equiv H_2ZnO_2 \rightleftarrows H^{\cdot} + HZnO_2' \rightleftarrows 2H^{\cdot} + ZnO_2''$$

dissociation suivant le schéma des bases

$\longleftarrow$ en milieu acide

dissociation suivant le schéma des acides

Ainsi que le montrent les flèches, en milieu alcalin l'équilibre est déplacé vers la dissociation suivant le schéma des acides, les

ions $H^{\cdot}$ formés se combinant aux ions hydroxyde du milieu en molécules d'eau faiblement dissociées. Par contre, en milieu acide les ions OH' se combinent de la même manière en molécules d'eau, et pour cette raison l'équilibre est déplacé vers la dissociation suivant le schéma des bases. La possibilité du déplacement des équilibres dans les deux sens explique la solubilité dans les acides et les bases des hydroxydes amphotères pratiquement insolubles dans l'eau.

Le processus de la dissolution d'un hydroxyde amphotère dans les acides et les bases peut s'expliquer également si on considère l'*addition* sur cet hydroxyde des ions hydrogène et hydroxyde suivant les schémas:

$$Zn(OH)_2 + 2H^{\cdot} \rightleftarrows Zn(OH)(OH)_2^{\cdot} + H^{\cdot} \rightleftarrows Zn(OH_2)_2^{\cdot\cdot}$$

$$Zn(OH)_2 + 2OH' \rightleftarrows Zn(OH)_3' + OH' \rightleftarrows Zn\,(OH)_4''$$

Une telle méthode de description, plus correcte au fond dans la plupart des cas, pèche par un certain arbitraire dans la détermination du nombre de molécules d'eau ou d'ions hydroxyde liés à l'élément central donné. Si on considère le degré d'hydratation de tous les ions, il est équivalent par ses résultats à ce qui a été exposé plus haut. C'est ainsi que $ZnO_2'' + 2H_2O \rightleftarrows Zn\,(OH)_4''$, c'est-à-dire que la composition des deux produits finals ne diffère que par deux molécules d'eau. Etant donné que les deux ions sont hydratés par un nombre inconnu de ces molécules, pareille différence n'influe pas sur leur composition.

La concentration en ions hydrogène pour laquelle un corps amphotère est dans une égale mesure dissocié dans les deux sens se nomme son *point isoélectrique*. Ce dernier pour $Zn(OH)_2$ est voisin de $pH = 11$. Si le corps amphotère est difficilement soluble, le minimum de solubilité répond également au point isoélectrique.

§ 7. Hydrolyse. La dissolution de différents corps dans l'eau s'accompagne souvent d'une interaction chimique qui présente un caractère d'échange. On appelle le phénomène de ce genre *hydrolyse.*

D'une façon générale, on appelle *hydrolyse une réaction d'échange entre différents corps et l'eau.* On observe au cours de ce phénomène un déplacement de l'équilibre de la dissociation de l'eau:

$$H_2O \rightleftarrows H^{\cdot} + OH'$$

par suite de la combinaison de l'un de ses ions (ou des deux ions) avec ceux du soluté suivie de la formation d'un produit *peu dissocié* ou *difficilement soluble.* Etant donné que dans la pratique on a le plus souvent affaire à l'hydrolyse des sels, on considérera dans ce qui va suivre les cas qui les concernent.

En considérant, outre les systèmes aqueux, d'autres systèmes possibles, il faut envisager l'hydrolyse comme un cas particulier de *solvolyse*, c'est-à-dire *de la réaction d'échange entre le soluté et le solvant.*

Dans le cas de la dissolution d'un sel formé par une base forte et un acide fort (comme NaCl), l'équilibre de la dissociation de l'eau ne se déplace pas sensiblement, car les ions d'un sel de ce genre sont incapables de former des produits peu dissociés avec les ions H˙ et OH′. Pour cette raison, dans le système

$$NaCl + HOH \rightleftarrows NaOH + HCl$$

l'unique corps peu dissocié reste l'eau elle-même. Il s'ensuit que l'équilibre de la réaction est presque entièrement déplacé à gauche, c'est-à-dire que l'hydrolyse de NaCl n'intervient pratiquement pas et que l'on ne constate en solution d'excès notable ni d'ions H˙ ni d'ions OH′.

Il en va tout autrement lorsqu'on dissout le sel d'une base forte et d'un acide faible (comme CH_3COONa) ou d'une base faible et d'un acide fort (comme NH_4Cl). Dans le premier cas, c'est l'ion H˙ qui sera partiellement combiné, alors que dans le second cas l'ion OH′ entrera en combinaison d'après les schémas:

$$CH_3COO' + HOH \rightleftarrows CH_3COOH + OH'$$

$$NH_4^{\cdot} + HOH \rightleftarrows NH_4OH + H^{\cdot}$$

Etant donné que CH_3COOH et NH_4OH sont beaucoup plus dissociés que l'eau, ces deux équilibres sont fortement déplacés à gauche. Pour cette raison, l'hydrolyse des sels d'après les équations

$$CH_3COONa + HOH \rightleftarrows CH_3COOH + NaOH$$

$$NH_4Cl + HOH \rightleftarrows NH_4OH + HCl$$

n'intervient qu'à un degré peu sensible. Et pourtant la première solution contient un certain excès d'ions OH′ et la deuxième celui d'ions H˙.

Il est évident que si les deux substances qui forment le sel (aussi bien la base que l'acide) sont peu dissociées, l'équilibre d'hydrolyse, notamment celui de

$$CH_3COONH_4 + HOH \rightleftarrows CH_3COOH + NH_4OH$$

doit être déplacé à droite d'une façon plus marquée. En d'autres mots, l'hydrolyse d'un sel formé par une base *faible* et un acide *faible* sera *plus importante* qu'au cas où un seul de ces corps serait faiblement dissocié.

La réaction du milieu dans les solutions de sels de ce genre dépend de la force relative de l'acide et de la base. Si l'acide et la base sont également forts, la réaction pourra être neutre, ce qui est le cas notamment de l'hydrolyse de CH_3COONH_4. Ainsi, la neutralité de la solution ne prouve pas par elle-même qu'un sel n'est pas hydrolysé.

•Pratiquement, on a le plus souvent affaire à l'hydrolyse de sels contenant un ion à charges *multiples* du constituant faible (acide ou base) et des ions à une charge du constituant fort. Par hydrolyse de ce corps, notamment de $CuCl_2$ et de Na_2CO_3, il se forme respectivement des sels *basiques* ou des sels *acides*:

$$CuCl_2 + HOH \rightleftarrows Cu(OH)Cl + HCl$$

ou

$$Cu^{\cdot\cdot} + HOH \rightleftarrows Cu(OH)^{\cdot} + H^{\cdot}$$

$$Na_2CO_3 + HOH \rightleftarrows NaHCO_3 + NaOH$$

ou

$$CO_3'' + HOH \rightleftarrows HCO_3' + OH'$$

L'hydrolyse de sels de ce genre ne se poursuit pas jusqu'à la formation d'une base ou d'un acide faible libre par suite de l'accumulation en solution d'ions respectifs $H^{\cdot}$ ou OH'. On n'observe des exceptions que dans les cas où les propriétés basiques ou acides du constituant polyvalent sont très faiblement exprimées. Dans ces cas, l'hydrolyse se déroule souvent jusqu'au bout.

On compare dans ce qui suit (au point de vue de la réaction de la solution et du caractère des produits obtenus) différents cas possibles d'hydrolyse des sels. On tient compte, d'une part, de la force des acides et des bases correspondants et, de l'autre, du type du sel d'après la valence du cation et de l'anion.

I. *Base forte*, *acide faible*. La solution est *alcaline*. Selon la valence du cation et de l'anion on constate les cas suivants:

a) Cation et anion monovalents. Les produits de l'hydrolyse sont un acide et une base libres. Exemple:

$NaCN + H_2O \rightleftarrows NaOH + HCN$ ou, en symbolisation ionique, $CN' + H_2O \rightleftarrows HCN + OH'$

b) Cation monovalent, anion polyvalent. C'est le cas le plus typique. L'hydrolyse donne des *sels acides* et une base libre. Exemple:

$$Na_3PO_4 + H_2O \rightleftarrows Na_2HPO_4 + NaOH \quad \text{ou} \quad PO_4''' + H_2O \rightleftarrows HPO_4'' + OH'$$

En présence d'une grande quantité d'eau l'hydrolyse se poursuit partiellement:

$$Na_2HPO_4 + H_2O \rightleftarrows NaH_2PO_4 + NaOH \quad \text{ou} \quad HPO_4'' + H_2O \rightleftarrows H_2PO_4' + OH'$$

Toutefois, l'hydrolyse n'arrive pas à la formation d'un acide faible libre par suite de l'accumulation d'une base libre (ions OH') au sein de la solution.

c) Cation polyvalent, anion monovalent. Cas relativement rare. Il se forme par hydrolyse un *sel basique* et un acide libre. Toutefois, la réaction de la solution est alcaline étant donné qu'elle contient plus d'ions OH' fournis par le sel basique (constitué par la base forte) que d'ions $H^{\cdot}$ venant de l'acide faible. Exemple:

$$Ba(CN)_2+H_2O \rightleftarrows Ba(OH)CN+HCN \quad \text{ou} \quad CN'+H_2O \rightleftarrows HCN+OH'$$

d) Cation et anion polyvalents. Ce cas ne se rencontre pratiquement pas étant donné que les corps qui s'y rapportent sont insolubles dans l'eau.

II. *Base faible*, *acide fort*. La réaction de la solution est *acide*.

a) Cation et anion monovalents. L'hydrolyse fournit une base et un acide libres. Exemple:

$$NH_4NO_3+H_2O \rightleftarrows NH_4OH+HNO_3 \quad \text{ou} \quad NH_4^{\cdot}+H_2O \rightleftarrows NH_4OH+H^{\cdot}$$

b) Cation polyvalent, anion monovalent. Cas le plus typique. L'hydrolyse donne des *sels basiques* et un acide libre. Exemple:

$$AlCl_3+H_2O \rightleftarrows Al(OH)Cl_2+HCl \quad \text{ou} \quad Al^{\cdot\cdot\cdot}+H_2O \rightleftarrows Al(OH)^{\cdot\cdot}+H^{\cdot}$$

En présence d'une grande quantité d'eau l'hydrolyse se poursuit partiellement:

$$Al(OH)Cl_2+H_2O \rightleftarrows Al(OH)_2Cl+HCl$$

ou

$$Al(OH)^{\cdot\cdot}+H_2O \rightleftarrows Al(OH)_2^{\cdot}+H^{\cdot}$$

Toutefois, l'hydrolyse ne va pas jusqu'à la formation d'une base faible libre par suite de l'accumulation d'un acide fort (ions $H^{\cdot}$) au sein de la solution.

c) Cation monovalent, anion polyvalent. Cas très rare. L'hydrolyse donne un *sel acide* et une base libre. Dans ce cas, la solution contient plus d'ions $H^{\cdot}$ en provenance du sel acide (formé par un acide fort) que d'ions OH' dérivés de la base faible. Exemple:

$$(NH_4)_2SO_4+H_2O \rightleftarrows NH_4HSO_4+NH_4OH \quad \text{ou} \quad NH_4^{\cdot}+H_2O \rightleftarrows NH_4OH+H^{\cdot}$$

d) Cation et anion polyvalents. L'hydrolyse donne un *sel basique* et un acide libre. Exemple:

$$Fe_2(SO_4)_3+2H_2O \rightleftarrows 2Fe(OH)SO_4+H_2SO_4 \quad \text{ou} \quad Fe^{\cdot\cdot\cdot}+H_2O \rightleftarrows Fe(OH)^{\cdot\cdot}+H^{\cdot}$$

III. *Base faible, acide faible.* La réaction de la solution dépend dans ce cas de la force relative de la base et de l'acide. Le caractère des produits qui se forment par hydrolyse, outre les valences du cation et de l'anion, dépend encore de la force de l'acide et de la base. C'est ainsi que l'acétate d'aluminium, sel d'un acide faible, s'hydrolyse avec formation de sels basiques d'après les schémas suivants:

$$Al(CH_3COO)_3 + H_2O \rightleftarrows Al(OH)(CH_3COO)_2 + CH_3COOH$$

$$Al(OH)(CH_3COO)_2 + H_2O \rightleftarrows Al(OH)_2CH_3COO + CH_3COOH$$

tandis que le sulfure d'aluminium, sel d'un acide beaucoup plus faible, s'hydrolyse jusqu'à l'acide et la base libres:

$$Al_2S_3 + 6H_2O \rightleftarrows 2Al(OH)_3 + 3H_2S$$

IV. *Base forte, acide fort.* Les solutions de ces sels sont neutres au tournesol étant donné que leur hydrolyse n'intervient pratiquement pas. On classe ici NaCl, Na_2SO_4, $BaCl_2$, etc.

Il découle de ce qui vient d'être exposé que le *taux d'hydrolyse* (c'est-à-dire le *pourcentage des molécules hydrolysées par rapport au nombre total de molécules en solution*) dépend tout d'abord de la nature chimique des ions qui entrent dans la constitution du sel donné. Dans la plupart des cas, le taux d'hydrolyse n'est pas élevé. C'est ainsi que dans les solutions décinormales de CH_3COONa + NH_4Cl il n'atteint à 25° que 0,01 %. Cela signifie qu'une seule molécule sur 10 000 est hydrolysée. Lorsque la base et l'acide sont faibles tous deux, le taux d'hydrolyse augmente: pour CH_3COONH_4 il atteint dans les mêmes conditions près de 0,5 %. De même le taux d'hydrolyse augmente dans le cas des acides ou bases très faibles en atteignant pour une solution décinormale de NaCN environ 1,3 %. Enfin, l'hydrolyse des sels d'une base et d'un acide très faibles se déroule complètement.

Etant donné la réversibilité de l'hydrolyse, l'équilibre de ce phénomène dépend de tous les facteurs qui influent sur l'équilibre des réactions d'échange ionique. Il se déplace notamment vers la décomposition du sel de départ si les produits obtenus (le plus souvent sous forme de sels basiques) sont *difficilement solubles.* En ajoutant au système un excès d'un des produits de la réaction (acide ou base), on peut, conformément à la loi d'action de masse déplacer l'équilibre en sens inverse. Par contre, l'addition d'un excès d'eau, c'est-à-dire la dilution de la solution, conduit, cette fois encore conformément à la loi d'action de masse, à une hydrolyse plus poussée. C'est ainsi qu'à 25° on a pour la réaction

$$Na_2CO_3 + HOH \rightleftarrows NaHCO_3 + NaOH$$

les valeurs suivantes du taux d'hydrolyse (h) en fonction de la concentration :

c (mole/l)	0,2	0,1	0,05	0,01	0,005	0,001
h (%)	1,7	2,9	4,5	11,3	16	34

Ainsi qu'on l'a noté plus haut (§ 5), le degré de dissociation de l'eau augmente considérablement quand on élève la température (alors que chez la plupart des autres électrolytes ce degré varie insensiblement). Il découle de là qu'en chauffant une solution on augmente la concentration (dans cette dernière) des ions $H^{\cdot}$ et OH', ce qui accroît la probabilité de formation de molécules peu dissociées d'un acide ou d'une base faibles. Pour cette raison, *quand on chauffe une solution, son taux d'hydrolyse augmente fortement.* C'est ainsi que pour $c = 0{,}01$ mole/l, on a pour la réaction

$$CrCl_3 + HOH \rightleftarrows Cr(OH)Cl_2 + HCl$$

les taux d'hydrolyse suivants en fonction de la température:

Température, °C	0	25	50	75	100
h (%)	4,6	9,4	17	28	40

Il découle de ce qui vient d'être exposé des règles générales sur les déplacements de l'équilibre hydrolytique. Si on cherche à le déplacer dans le sens de la *décomposition* maximale du sel, il faut utiliser des solutions *diluées* à températures *élevées*. Si on désire, par contre, que l'hydrolyse soit *minimale*, il faut utiliser des solutions *concentrées à froid*. Dans ce dernier cas, il est très utile également d'ajouter à la solution un excès d'un des produits qui se forment par hydrolyse (acide ou base).

Outre les applications purement chimiques l'hydrolyse a une grande importance pour de nombreux phénomènes vitaux. Ainsi, le rôle biologique de certains sels qui entrent dans la composition du sang (comme $NaHCO_3$ et Na_2HPO_4) consiste essentiellement à maintenir constante la concentration des ions hydrogène (c'est-à-dire une réaction du milieu déterminée). On y parvient en déplaçant les équilibres d'hydrolyse suivant les réactions schématiques:

$$HCO_3' + H_2O \rightleftarrows H_2CO_3 + OH' \quad \text{et} \quad HPO_4'' + H_2O \rightleftarrows H_2PO_4' + OH'$$

Si par un moyen quelconque le sang devient le siège d'un excédent d'ions $H^{\cdot}$, ces derniers se combinent aux ions hydroxyde, et les équilibres indiqués se déplacent à droite, tandis qu'en présence d'ions OH' en excédent, ils se déplacent à gauche. De cette manière, le pH du sang d'un homme sain n'oscille que faiblement autour de sa valeur moyenne égale à 7,4, ce qui est essentiel pour le fonctionnement normal de l'organisme.

La portée biologique de la concentration des ions hydrogène s'étend également aux autres organismes vivants: chaque genre de plantes terrestres exige pour son développement optimal une teneur déterminée en ions hydrogène. Ainsi, la pomme de terre se développe le mieux sur des terrains légèrement acides (pH = 5), la luzerne sur des terrains légèrement basiques (pH = 8), tandis que le froment sur des terrains neutres (pH = 7). Les plantes marines disposent d'une plage de pH plus étroite étant donné que la concentration des ions hydrogène dans les eaux de l'océan se maintient (grâce à l'hydrolyse des carbonates) à un niveau quasi constant: pH = 7,9-8,4.

§ 8. Chimie et courant électrique. Les *réactions de déplacement* se distinguent en principe des réactions d'échange ionique qui viennent d'être considérées dans les paragraphes précédents. Si au cours du double échange on assiste à l'attraction, dans certaines combinaisons, des ions déjà existants, dans les déplacements, par contre, un ion se transforme en atome neutre avec formation simultanée d'un ion nouveau. Il s'ensuit que les réactions de déplacement sont liées au *transfert d'électrons.*

Parmi les phénomènes les plus simples de ce type on rencontre le plus souvent les cas d'interactions des métaux avec les acides. On pourrait citer comme exemple la réaction utilisée pour la préparation de l'hydrogène:

$$Zn + 2HCl = ZnCl_2 + H_2$$

Etant donné que HCl et $ZnCl_2$ sont des électrolytes forts, alors que les molécules H_2 ne sont pas ionisées, la réaction citée s'écrit sous la forme ionique:

$$Zn + 2H^{\cdot} + 2Cl' = Zn^{\cdot\cdot} + 2Cl' + H_2$$

ou après réduction des constituants invariables:

$$\mathbf{Zn + 2H^{\cdot} = Zn^{\cdot\cdot} + H_2}$$

De cette manière, les atomes neutres de zinc se transforment en ions, tandis que les ions hydrogène deviennent des atomes neutres (qui se recombinent ensuite en molécules). Il est évident que le phénomène se ramène à un transfert d'électrons du zinc aux ions hydrogène.

Cette dernière équation montre que la réaction dépend directement de la nature du métal et de la concentration des ions hydrogène. Alors que la concentration des ions $H^{\cdot}$ conditionne une certaine *vitesse* de la réaction, l'autre facteur, à savoir la nature chimique du métal, définit la *possibilité* pratique de sa génération. En effet,

le transfert d'électrons vers les ions hydrogène ne peut avoir lieu que dans le cas où le métal cède ces électrons avec suffisamment de facilité. Pour cette raison, tous les métaux ne peuvent déplacer l'hydrogène par interaction avec les acides. Seuls en sont capables ceux qui sont suffisamment actifs au point de vue chimique. Par exemple, le zinc et le fer déplacent l'hydrogène des acides, alors que le cuivre et l'argent ne le peuvent pas.

On peut comparer l'activité des métaux, c'est-à-dire la facilité avec laquelle ils cèdent leurs électrons, d'une façon encore plus suggestive, d'après leur interaction avec les acides en observant les réactions de déplacement de certains métaux par d'autres métaux à partir de leurs sels en solution. Le phénomène chimique qui intervient alors consiste également dans le transfert d'électrons d'un élément à l'autre, ce que l'on voit notamment d'après les équations suivantes:

$$Zn + CuSO_4 = ZnSO_4 + Cu \quad \text{ou} \quad Zn + Cu^{\cdot\cdot} = Zn^{\cdot\cdot} + Cu$$

Ainsi, la réaction de déplacement d'un métal par un autre consiste essentiellement dans le transfert (ou dans la cession) d'électrons d'un atome du premier métal à un ion du second. Dans la série des métaux Zn, Fe, Cu, Ag, chaque métal déplace de leurs sels ceux qui le suivent à droite, le déplacement inverse n'étant pas observé. Cela prouve que la liaison des électrons dans un métal devient de plus en plus ferme quand on passe de Zn à Ag.

Le processus d'interaction du zinc avec le cuivre, d'après le schéma indiqué, peut être décomposé en deux stades:

$$Zn = Zn^{\cdot\cdot} + 2\ominus \quad \text{et} \quad 2\ominus + Cu^{\cdot\cdot} = Cu$$

Il est évident que si on réussissait à réaliser le transfert d'électrons non pas directement, mais par un fil électrique, ce dernier deviendrait le siège d'un *flux d'électrons*, c'est-à-dire d'un *courant électrique*, allant du zinc au cuivre.

La fig. 85 représente le schéma d'un élément galvanique, c'est-à-dire d'un appareil qui rend possible un transfert d'électrons par fil. Le récipient *A* et le tube de jonction *C* sont remplis d'une solution de $ZnSO_4$, le récipient *B* contient une solution de $CuSO_4$. Dans le premier de ces récipients est immergée une lame de zinc, alors que dans le deuxième trempe une lame de cuivre. Si on réunit les deux lames par un fil *e*, ce dernier sera parcouru par un courant électrique dans le sens indiqué par la flèche.

La génération de courant est directement liée aux différences de concentrations des électrons libres dans les différents métaux (III, § 7) et à la tendance de ces concentrations à venir à égalité lors de leurs contacts. A la limite de séparation entre le métal et la

solution de son sel on constate des équilibres simultanés (pour des ions à une charge)

$$\underset{\text{métal}}{M \rightleftarrows \ominus + M^{+}} \quad \text{et} \quad \underset{\text{solution}}{M^{+} + aq \rightleftarrows M^{\cdot}}$$

soit au total :

$$M + aq \rightleftarrows \ominus + M^{\cdot}$$

La diminution de la concentration des électrons libres dans un métal, au-dessous de la valeur qui lui est commune, favorise le déplacement de l'équilibre à droite, c'est-à-dire la génération complémentaire d'ions positifs et le passage de ces derniers en solution.

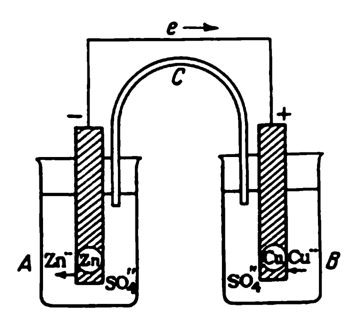


Fig. 85. Elément galvanique

Par contre, l'augmentation de la concentration des électrons libres contribue au déplacement de l'équilibre à gauche, c'est-à-dire à la transformation des ions positifs en atomes neutres (avec élimination de ces derniers à la surface du métal).

Comme dans le zinc la concentration des électrons libres est plus élevée que dans le cuivre, on désigne l'électrode de zinc par le signe — et l'électrode de cuivre par le signe +. Lorsqu'on relie les deux électrodes par un fil, une certaine partie des électrons s'écoule du zinc au cuivre en chargeant de ce fait la lame de zinc positivement et en conférant à la lame de cuivre une charge négative. La charge positive du zinc est immédiatement neutralisée par le passage en solution des ions $Zn^{\cdot\cdot}$. La charge négative du cuivre se neutralise également par dépôt sur l'électrode des ions $Cu^{\cdot\cdot}$ (avec transformation de ceux-ci en atomes neutres). Parallèlement, une partie correspondante d'ions $Zn^{\cdot\cdot}$ passe par le tube de jonction C du récipient A dans le récipient B. Tous ces phénomènes se répètent en continu (jusqu'à la dissolution complète du zinc ou la décomposition complète du sel de cuivre). Ainsi, *grâce à la réaction chimique l'élément produit du courant électrique.*

Si on immerge un morceau de zinc dans une solution du sel de cuivre, il se formera aussitôt à sa surface un dépôt de particules de cuivre métallique. Plongé dans l'acide, le zinc ainsi « cuivré » réagit avec l'acide beaucoup plus énergiquement que le zinc pur. Cela s'explique par le fait que le couple Zn-Cu fonctionne comme un élément galvanique: les électrons passent du zinc au cuivre et, après avoir quitté ce dernier, se fixent sur les ions hydrogène qui se trouvent en solution (fig. 86). Pour cette raison, l'hydrogène gazeux se dégage non sur le zinc mais sur le cuivre sans s'opposer au passage subséquent des ions $Zn^{\cdot\cdot}$ en solution. Des phénomènes semblables interviennent toujours lors de l'action des acides sur un métal qui se trouve en contact avec un autre métal moins actif.

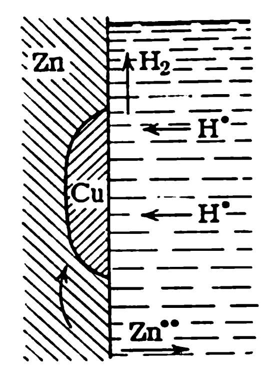


Fig. 86. Couple galvanique

Le couple Zn-Cu n'est nullement une exception. En choisissant convenablement les conditions, on peut produire un courant électrique dans l'appareil représenté fig. 86 à l'aide de n'importe quelle réaction de déplacement.

Plus la différence entre les concentrations des électrons libres sera considérable et plus le transfert de ces électrons d'un métal à l'autre sera intense, c'est-à-dire plus la *tension* du courant électrique sera élevée. En connaissant le signe de la charge de chacune des lames et en mesurant la tension du courant, on pourra évaluer l'activité comparée des différents métaux et les classer d'après ce critère dans la *série des potentiels*. Cette série se présente essentiellement sous la forme suivante:

... K ... Ca ... Mg ... Zn ... Fe ... Sn ... H ... Cu ... Ag ... Au ...

On trouvera dans ce qui suit les principales conséquences qui en découlent.

1. Chaque métal déplace de leurs sels tous les autres métaux qui le suivent dans la série des potentiels, c'est-à-dire ceux qui sont disposés à droite.

2. Tous les métaux disposés à gauche de l'hydrogène le déplacent des acides, alors que ceux qui le suivent ne le déplacent pas.

3. La force électromotrice de la pile réalisée avec deux métaux est d'autant plus élevée que l'écart entre ces métaux dans la série des potentiels est plus grand.

Si on isole la moitié de l'appareil représenté fig. 85, le récipient *A* par exemple, les atomes et les ions de zinc seront en équilibre:

$$Zn \rightleftarrows Zn^{\cdot\cdot} + 2\,\ominus$$

à l'endroit où l'électrode (la lame de zinc) vient en contact avec la solution de $ZnSO_4$. Les ions positifs vont se trouver en solution, tandis que les électrons

seront au sein de la lame. La couche de solution connexe à l'électrode se chargera d'électricité positive, alors que l'électrode même sera chargée d'électricité négative, et il s'établira entre elles une *différence de potentiel*. Les mêmes phénomènes vont avoir lieu dans le récipient *B* à cette seule différence près que la différence de potentiel prendra une autre valeur. Il est évident que si on réussissait à la mesurer, on pourrait caractériser *quantitativement* la tendance des ions d'un métal à passer en solution.

Toutefois, les méthodes de mesure directe de ces différences de potentiel n'existent pas. Aussi pour obtenir des données numériques faut-il emprunter

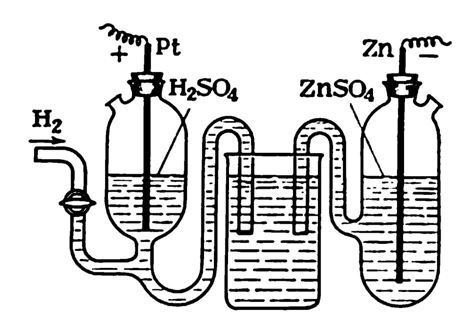


Fig. 87. Détermination du potentiel d'électrode

une voie indirecte s'appuyant sur le fait que la différence de potentiel créée par un couple galvanique est égale à la somme algébrique de toutes les différences de potentiel dont il est le siège.

Si on plonge une électrode de platine dans une solution contenant des ions $H^{\bullet}$ (H_2SO_4 par exemple) et si on fait passer dans son voisinage un courant d'hydrogène gazeux, ce dernier viendra revêtir la lame, et à la surface de cette *électrode à hydrogène* il s'établira un équilibre entre les molécules d'hydrogène, ses atomes et ses ions:

$$H_2 \rightleftarrows 2H \rightleftarrows 2H^{\bullet} + 2\ominus$$

Si on prend *conventionnellement* la différence de potentiel entre l'électrode à hydrogène et la solution de l'acide égale à zéro et si on couple cette électrode, par exemple avec une électrode de zinc (fig. 87), on trouve que la différence de potentiel entre Zn et la solution de son sel (le *potentiel d'électrode* du zinc) est égale à la tension aux bornes de cet élément. De la même manière, on peut déterminer les potentiels d'électrode relatifs pour la plupart des autres métaux. La charge de l'électrode étudiée sera négative dans le cas de métaux plus actifs, ou positive dans le cas de métaux moins actifs. Le tableau ci-après contient les données (E_0 en volts) relatives aux solutions à un ion-gramme par 1 000 g de solvant aux températures normales et à la pression d'hydrogène égale à 1 atm. Ces potentiels sont dits *normaux*. Lorsqu'on modifie l'une de ces conditions, les potentiels d'électrode varient étant donné que les équilibres

$$M \rightleftarrows M^{\bullet} + \ominus \quad \text{et} \quad H_2 \rightleftarrows 2H \rightleftarrows 2H^{\bullet} + 2\ominus$$

sont respectivement déplacés.

Potentiels d'électrode normaux

Métal	Ion	E_0	Métal	Ion	E_0
K	$K^{\cdot}$	−2,92	Sn	$Sn^{\cdot\cdot}$	−0,14
Ca	$Ca^{\cdot\cdot}$	−2,87	H_2	$2H^{\cdot}$	±0,00
Mg	$Mg^{\cdot\cdot}$	−2,37	Cu	$Cu^{\cdot\cdot}$	+0,34
Zn	$Zn^{\cdot\cdot}$	−0,76	Ag	$Ag^{\cdot\cdot}$	+0,80
Fe	$Fe^{\cdot\cdot}$	−0,44	Au	$Au^{\cdot\cdot\cdot}$	+1,42

En connaissant les potentiels d'électrode des métaux, on peut calculer la *force électromotrice* (la tension) d'un élément (en prenant des solutions normales). A cet effet, il faut soustraire du potentiel de l'électrode positive le potentiel de l'électrode négative. Ainsi, pour le couple Zn-Cu on a $E = + 0{,}34 - (-0{,}76) = 1{,}10$ volt.

La relation entre le potentiel d'électrode (E_c) et la molarité de la solution de l'ion (C) est définie dans les conditions normales par l'équation $E_c = E_0 + (0{,}06 : n)\log C$, n étant la valence de l'ion. Cette relation permet de préciser la valeur de la force électromotrice de l'élément en tenant compte des concentrations (plus exactement des activités) des électrolytes qu'il renferme.

La production de courant électrique en utilisant des réactions chimiques dans les piles de différents types est couramment employée

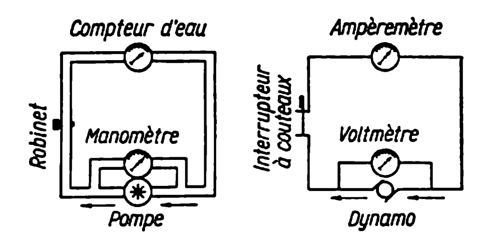


Fig. 88. Analogies entre un système hydraulique et un réseau électrique

dans la pratique. Toutefois, on utilise plus souvent dans ce but les génératrices qui constituent en quelque sorte des pompes destinées à véhiculer les électrons d'une partie du réseau dans une autre.

Le flux d'électrons appelé *courant électrique* offre de grandes analogies avec des courants d'eau ainsi qu'on le voit d'après les schémas comparés d'un système hydraulique et d'un réseau électrique (fig. 88). Tout comme une pompe, une génératrice fait passer les électrons d'une partie du réseau dans une autre. La tension du courant (analogue à la pression de l'eau) est mesurée par un

voltmètre, la quantité écoulée d'électricité (analogue au débit d'eau écoulée) est mesurée avec un ampèremètre, le rôle du robinet du système hydraulique est joué par l'interrupteur.

La *tension* du courant électrique est mesurée en *volts*. On peut se faire une idée de cette unité si on tient compte que le couple représenté fig. 85 fournit une tension d'environ 1,1 volt, alors que la tension du secteur lumière (en U.R.S.S.) est généralement égale à 127 ou 220 volts. On adopte comme unité de *quantité d'électricité* le *coulomb* ($6{,}25 \cdot 10^{18}$ charges d'un électron). Quand un fil est parcouru par un coulomb par seconde, *l'intensité du courant est égale à un ampère*. L'unité de *puissance* est le *watt* (W) défini comme un joule par seconde (W = J/s). Le produit de la tension par l'intensité du courant définit sa *puissance* et se mesure en *watts*: le nombre de volts multiplié par le nombre d'ampères est égal au nombre de watts.

Si dans le circuit électrique on branche un récipient contenant la solution d'un électrolyte quelconque, HCl par exemple, on constatera un phénomène appelé *électrolyse* (fig. 89). Pendant le fonctionnement de la source de courant, les électrons d'une électrode (*anode*)

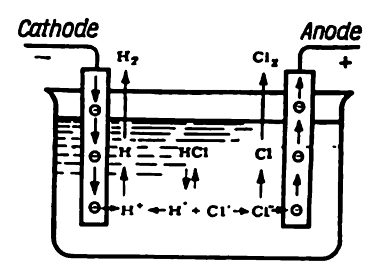


Fig. 89. Principe de l'électrolyse

seront transférés à l'autre électrode (*cathode*). Pour cette raison, l'anode sera en déficit d'électrons, alors que la cathode en disposera en excès. Les ions Cl′ qui se trouvent en solution seront repoussés par l'électrode négative et attirés par l'électrode positive, l'inverse aura lieu pour les ions H˙. Ainsi, les premiers vont se déplacer vers l'anode et les autres s'achemineront vers la cathode. Pour cette raison, les ions chargés négativement s'appellent *anions* (se déplaçant vers l'anode), alors que les ions chargés positivement sont dits *cations* (se déplaçant vers la cathode).

Etant donné que la source de courant épuise les électrons de l'anode, chacun des ions Cl′ qui s'approche de cette dernière perd un électron et se transforme en atome neutre. Deux de ces atomes se combinent ensuite en molécule et se dégagent sous la forme de chlore gazeux. Simultanément, la cathode (qui contient un excès d'électrons) cède des électrons aux ions H˙ et les transforme en

atomes neutres d'hydrogène. Deux de ces atomes forment une molécule et l'hydrogène gazeux s'échappe du récipient.

Ainsi, quand on fait passer le courant électrique à travers une solution d'électrolyte, on observe aux électrodes les phénomènes suivants:

a) à l'*anode*: transformation des anions en atomes neutres (ou groupes d'atomes) avec *cession* d'électrons;

b) à la *cathode*: transformation des cations en atomes neutres (ou groupes d'atomes) avec *gain* d'électrons.

Ces deux phénomènes ne cessent qu'après épuisement de l'électrolyte. Il est évident que l'électrolyse consiste essentiellement en *réactions chimiques réalisées aux dépens du courant électrique.*

Si on modifie légèrement l'exemple précédent en prenant $CuCl_2$ au lieu de HCl, les phénomènes à l'anode ne changeront pas, alors qu'à la cathode il va se dégager non plus l'hydrogène mais le cuivre métallique. En choisissant convenablement les conditions (intensité du courant, composition de la solution, etc.), on peut réaliser un dépôt de cuivre uni et compact. Le procédé de revêtement électrolytique d'un métal par une couche d'un autre est largement employé dans la technique moderne (pour la dorure, le nickelage, etc.).

Les phénomènes se dérouleront autrement si on procède à l'électrolyse de $CuCl_2$ avec une anode en cuivre. Etant donné que les atomes de Cu cèdent leurs électrons plus facilement que les ions Cl', on aura dans ce cas, au lieu du dégagement de chlore, un transfert d'ions $Cu^{\cdot\cdot}$ de l'anode vers la solution. L'électrolyse se ramènera, par conséquent, à un transfert de cuivre de l'anode à la cathode. Ce procédé revêt une importance considérable en technique, car il permet d'affiner électrolytiquement les métaux.

Selon son activité chimique un élément quelconque passe avec une différente facilité de l'état d'atome à celui d'ion. Il s'ensuit que les tensions de courant électrique nécessaires au passage des ions en atomes neutres doivent être également différentes. En effet, plus le métal est à gauche dans la série des potentiels et plus il est difficile de l'isoler de sa solution par électrolyse.

Plusieurs procédés importants de séparation des métaux reposent sur les différences de tensions nécessaires pour les déposer. Supposons, par exemple, qu'on ait une solution d'un mélange de sels de Zn et de Cu. Si on règle convenablement la tension, le cuivre se déposera sur l'électrode, alors que le zinc demeurera en solution.

Etant donné que la décharge des ions de l'eau auprès des électrodes intervient plus facilement que celle des ions d'un grand nombre d'électrolytes, il y aura lors de l'électrolyse (de Na_2SO_4 notamment) à la cathode un dégagement d'hydrogène (formé aux dépens des ions $H^{\cdot}$ de l'eau), tandis qu'à l'anode se dégagera l'oxygène (suivant

le schéma $2OH' - 2\ominus = H_2O + \Theta$). Il s'ensuit que le compartiment cathodique s'enrichira en ions $Na^{\cdot}$ et OH' et le compartiment anodique recevra de plus en plus d'ions SO_4'' et $H^{\cdot}$. En d'autres mots, dans le premier compartiment il y aura accumulation de base libre, tandis que le deuxième sera le siège de l'accumulation d'acide.

Ainsi, pour transformer les différents ions en atomes neutres, il faut disposer de tensions de courant différentes qui dépendent de la nature chimique de l'ion. Les relations concernant les quantités d'électricité consommées dans l'électrolyse sont beaucoup plus simples. Chaque ion à une charge, indépendamment de sa nature chimique, reçoit ou cède au cours de l'électrolyse un électron, chaque ion à deux charges en reçoit ou en cède deux, etc. Il s'ensuit que pour décharger un ion-gramme d'un élément monovalent quelconque, il faut dépenser une même quantité d'électricité, pour décharger un ion-gramme d'un élément divalent, il faut mettre en jeu une quantité d'électricité deux fois plus grande, etc. La relation devient encore plus générale si on passe aux équivalents électrochimiques, car on fait disparaître dans ce cas les différences liées aux charges des ions. Tous les électrolytes obéissent à la loi établie par Faraday (1834). Elle s'énonce ainsi : *les mêmes quantités d'électricité dégagent des masses équivalentes d'éléments. 96 500 coulombs* (26,8 ampère-heures) *dégagent un équivalent-gramme* (*une valence-gramme*) *d'un élément quelconque.* La loi de Faraday permet d'effectuer différents calculs relatifs à l'électrolyse.

Problème. On fait passer pendant 10 minutes un courant de 5 ampères à travers des solutions de $AgNO_3$, $CuSO_4$ et $AuCl_3$ branchées en série dans le circuit. On demande quelles seront les masses d'argent, de cuivre et d'or déposées pendant ce temps sur les cathodes. L'intensité du courant d'un ampère correspondant au passage d'un coulomb par seconde, pendant toute l'expérience les solutions ont été traversées par une quantité d'électricité égale à $5 \cdot 60 \cdot 10 = 3\,000$ coulombs. Il se déposera, par conséquent, les quantités suivantes des métaux:

$$\frac{107,9 \cdot 3\,000}{1 \cdot 96\,500} = 3,36 \text{ g de Ag} \qquad \frac{63,5 \cdot 3\,000}{2 \cdot 96\,500} = 0,99 \text{ g de Cu}$$

$$\frac{197,0 \cdot 3\,000}{3 \cdot 96\,500} = 2,04 \text{ g de Au}$$

La loi de l'électrolyse fournit un procédé extrêmement commode pour la détermination des *équivalents électrochimiques*. Il suffit de connaître seulement la masse de l'élément déposée par une quantité d'électricité connue.

Problème. Une solution de sel de cadmium est traversée pendant 15 minutes par un courant d'un ampère. Il se dégage 0,524 g de cadmium métallique. On demande de déterminer l'équivalent électrochimique du cadmium. En partant de la loi de l'électrolyse, nous avons

$$E_{Cd} = (0,524 \cdot 96\,500) : (15 \cdot 60 \cdot 1) = 56,2$$

Sachant que la charge d'un électron est égale à $4,80 \cdot 10^{-10}$ unité électrostatique absolue (III, § 2) ou à $1,602 \cdot 10^{-19}$ coulomb, on peut en partant de la loi de l'électrolyse calculer facilement le nombre d'Avogadro: $96\,500/1,602 \cdot 10^{-19} = 6,02 \cdot 10^{23}$.

Après avoir considéré l'électrolyse, on conçoit les raisons de la *conductivité* des solutions. Revenons à la fig. 89. Il est facile de voir que le courant (c'est-à-dire le flux d'électrons) ne traverse pas du tout le liquide. Cependant, le nombre d'électrons reçus par l'anode étant égal au nombre d'électrons cédés pendant ce temps par la cathode, le courant circule dans le circuit extérieur comme si les électrons traversaient directement le liquide. C'est pour cette raison qu'on parle de la conductivité des solutions.

Il est évident que les solutions qui ne contiennent pas d'ions, c'est-à-dire les solutions de non-électrolytes, ne sont pas conductrices de courant. La conductivité des solutions d'électrolytes dépend tout d'abord de la *concentration* des ions: elle sera d'autant plus élevée que la concentration en ions sera plus forte.

Le deuxième facteur dont dépend la conductivité est la *charge* des ions. Il est évident que, toutes choses égales d'ailleurs, une plus grande quantité d'électricité peut être « transportée » aussi bien par des ions à deux charges que par des ions à une charge, étant donné que chacun des premiers cède ou gagne deux électrons à la fois. Pour éliminer l'influence de la charge des ions, on utilise les normalités des solutions dans l'étude comparée de la conductivité. Dans ce cas, une charge plus élevée de l'ion est compensée par sa teneur inférieure.

Enfin, un troisième facteur important est la *mobilité* des ions qui caractérise la vitesse avec laquelle ils se déplacent au sein de la solution. Plus la vitesse des ions sera élevée, plus il y aura d'ions qui se déchargeront à l'anode et à la cathode et la conductivité de la solution sera d'autant plus élevée. Les vitesses effectives de différents ions sont voisines, et sous les tensions de courant ordinaires elles sont très faibles (de l'ordre de quelques centimètres à l'heure). Les ions OH' sont beaucoup plus mobiles que les autres (leur vitesse est environ trois fois plus grande). Les ions $H^{\cdot}$ se distinguent par leur grande mobilité (leur vitesse est environ cinq fois plus élevée). Pour cette raison, les solutions des bases et des acides fortes, à normalité égale, sont meilleurs conducteurs que les solutions des sels. En augmentant la température, on accroît la mobilité des ions, ce qui entraîne l'augmentation de la conductivité des solutions.

Les vitesses absolues extrêmement faibles des ions sont dues en partie à leur *hydratation* (§ 4). Par suite de l'hydratation il se forme autour d'un ion une couche de molécules d'eau qui se déplace solidairement avec cet ion dans son mouvement vers l'électrode et retarde fortement ce mouvement.

VI

CLASSIFICATION PÉRIODIQUE DES ÉLÉMENTS

§ 1. Travaux de Mendéléev. Parmi toutes les notions fondamentales de la chimie, la plus ancienne est celle de la constitution moléculaire et atomique de la matière. On trouve les premières idées de ce genre chez le philosophe indien Kaniada (500 ans avant notre ère). Ses conceptions (qui s'accordent d'une façon étonnante avec des théories beaucoup plus proches de notre époque) prévoyaient que les corps étaient composés de particules infimes dont chacune était constituée d'un petit nombre de particules encore plus menues et indivisibles. Pareils concepts étaient très répandus dans l'Asie antique. Il est possible que ces idées soient parvenues en Europe et y aient influencé les théories des philosophes grecs: Leucippe (500-428 avant notre ère) et son élève Démocrite (460-370 avant notre ère) que l'on considère comme créateurs des concepts théoriques moléculaires et atomiques.

Aristote était un adversaire résolu de ces hypothèses. Sous l'influence de ses idées en matière de sciences naturelles qui ont fait autorité pendant plus de 2000 ans, les hypothèses sur les molécules et les atomes ont passé dans l'oubli. Elles n'ont commencé à renaître qu'au XVIIe siècle. Parmi les savants qui ont développé ces concepts, il faut noter Lomonossov (1711-1765) dont l'atomistique a de beaucoup devancé par sa profondeur les idées de son temps.

Le mérite d'avoir introduit dans la science la notion d'atomes en partant d'une *base expérimentale* appartient à J. Dalton. Après avoir analysé les résultats des recherches effectuées par lui-même et par d'autres savants, il a formulé la loi des proportions définies et celle des proportions multiples (I, § 2), et les a expliquées par l'existence des *atomes* des corps réagissants.

Les tentatives de nomenclature des éléments chimiques furent entreprises aussitôt que la science eut adopté les théories atomiques. Plusieurs savants ont travaillé à ce problème fondamental de la chimie, notamment L. Döbereiner (1817). Toutefois, seules les recherches de D. Mendéléev ont été couronnées d'un succès éclatant. Les re cherches de ses prédécesseurs étaient entachées d'un défaut cardinal: elles manquaient de généralités. Tous cherchaient et ne trouvaient que des variantes plus ou moins réussies de systématique

considérée comme un but en soi. Mendéléev, par contre, s'était appliqué à chercher et a trouvé une *loi de la nature* dont une expression suggestive devait être une variante de systématique.

Dès le février 1869 Mendéléev publia le tableau indiqué ci-après. Le texte qui l'accompagnait contenait déja toutes les caractéristiques essentielles de la *loi périodique* analysée en détail un an plus tard. Il faut y rapporter notamment les principes suivants (que nous citons d'après Mendéléev):

a) « Les éléments disposés d'après la grandeur de leur poids atomique croissant présentent une *périodicité* manifeste de leurs propriétés. »

b) « La *grandeur* du poids atomique définit le caractère de l'élément, tout comme la grandeur de la particule détermine les propriétés d'un corps composé. Pour cette raison, les combinaisons de S et de Te, de Cl et de I, etc., tout en ayant des analogies, présentent également des différences très marquées. »

c) « Il y a lieu de s'attendre à la découverte de nombreux corps simples encore *inconnus* d'éléments analogues notamment à Al et Si, d'équivalents (nombres proportionnels) égaux à 65-75. »

d) « On peut parfois corriger la grandeur du poids atomique d'un élément si on connaît ses analogies. »

e) « Certaines *analogies* entre éléments sont mises en évidence d'après la valeur de leur poids atomique. »

Essai de systématique des éléments fondée sur leurs poids atomiques et leurs analogies chimiques

			Ti = 50	Zr = 90	? = 180
			V = 51	Nb = 94	Ta = 182
			Cr = 52	Mo = 96	W = 186
			Mn = 55	Rh = 104,4	Pt = 197,4
			Fe = 56	Ru = 104,4	Ir = 198
			Ni = Co = 59	Pl = 106,6	Os = 199
H = 1			Cu = 63,4	Ag = 108	Hg = 200
	Be = 9,4	Mg = 24	Zn = 65,2	Cd = 112	
	B = 11	Al = 27,4	? = 68	Ur = 116	Au = 197?
	C = 12	Si = 28	? = 70	Sn = 118	
	N = 14	P = 31	As = 75	Sb = 122	Bi = 210?
	O = 16	S = 32	Se = 79,4	Te = 128?	
	F = 19	Cl = 35,5	Br = 80	I = 127	
Li = 7	Na = 23	K = 39	Rb = 85,4	Cs = 133	Tl = 204
		Ca = 40	Sr = 87,6	Ba = 137	Pb = 207
		? = 45	Ce = 92		
		?Er = 56	La = 94		
		?Yt = 60	Di = 95		
		?In = 75,6	Th = 118?		

Un an plus tard, en 1870, parut l'article de L. Meyer où celui-ci, en se référant au travail de Mendéléev, proposa un système de classification des éléments, différent par sa forme de celui de Mendéléev, mais identique par le fond. En terminant son mémoire Meyer écrivait qu'il serait prématuré d'entreprendre sur des bases aussi incertaines une modification des poids atomiques actuellement adoptés.

Quant à Mendéléev, il aborda ce problème d'une façon radicalement différente. Profondément convaincu qu'il venait de découvrir l'une des lois fondamentales de la nature, Mendéléev la prit comme *base* pour évaluer les résultats expérimentaux dont il disposait. Pour mettre en évidence la structure harmonieuse de la loi périodique, il a fallu *classer* certains éléments (Os, Ir, Pt, Au, Te, I, Ni, Co) *à l'encontre* des valeurs des poids atomiques connus à l'époque, *changer* ces derniers (I, § 5) pour d'autres éléments (In, La, Y, Er, Ce, Th, U), et enfin prévoir l'existence nécessaire de plusieurs éléments *encore inconnus*. Il a fallu tout le génie de Mendéléev pour avancer ces hypothèses et expliciter dès 1871 la loi périodique tout en dressant le tableau périodique des éléments sous une forme voisine de celle qu'il a prise de nos jours (p. 178).

Sans se borner à admettre l'existence des éléments encore inconnus, Mendéléev, en partant de la classification périodique, donna leurs caractéristiques chimiques détaillées. Son raisonnement était le suivant:

« Si un certain groupe contient les éléments R_1, R_2, R_3 et si dans la série où se trouve l'un de ces éléments, R_2 par exemple, celui-ci est précédé de l'élément Q et suivi de l'élément T, les propriétés de R_2 sont déterminées en fonction des propriétés de R_1, R_3, Q et T. Ainsi, le poids atomique de $R_2 = {}^1/_4(R_1 + R_3 + Q + T)$. Par exemple, le sélénium se trouve dans le groupe VI entre le soufre ($S = 32$) et le tellure ($Te = 127$), alors que dans la 5e colonne il est précédé de l'arsenic ($As = 75$) et suivi du brome ($Br = 80$). Il découle de là que le poids atomique du sélénium $=$ $= {}^1/_4\ (32 + 127 + 75 + 80) = 78{,}5$, nombre voisin de la réalité. »

Mendéléev a prédit de la façon la plus détaillée les propriétés des éléments de poids atomiques probables 44, 68 et 72. « Ce serait une acquisition non sans importance pour la théorie de la discipline si on découvrait avec certitude ne fût-ce qu'un seul des éléments prévus et si les propriétés de cet élément étaient conformes à ce qu'on pouvait se figurer d'après des comparaisons fondées sur le système naturel », écrivait Mendéléev dans son mémoire de 1871.

En 1875, Lecoq de Boisbaudran a découvert un élément nouveau qu'il appela gallium (Ga) et qui est caractérisé par une masse atomique de 69,7. Quatre ans plus tard, Nilson et Cleve ont isolé un élé-

		Groupe I	Groupe II	Groupe III	Groupe IV	Groupe V	Groupe VI	Groupe VII	Groupe VIII de transition au groupe I
		H 1							
Eléments typiques		Li 7	Be 9,4	B 11	C 12	N 14	O 16	F 19	
Première période	Série 1	Na 23	Mg 24	Al 27,3	Si 28	P 31	S 32	Cl 35,5	
	» 2	K 39	Ca 40	— 44	Ti 50?	V 51	Cr 52	Mn 55	Fe Co Ni Cu 56 59 59 63
Deuxième période	» 3	(Cu 63)	Zn 65	— 68	— 72	As 75	Se 78	Br 80	
	» 4	Rb 85	Sr 87	(Y 88)	Zr 90	Nb 94	Mo 96	— 100	Ru Rh Pd Ag 104 104 104 108
Troisième période	» 5	(Ag 108)	Cd 112	In 113	Sn 118	Sb 122	Te 128?	I 127	
	» 6	Cs 133	Ba 137	— 137	Ce 138?	— —	— —	— —	— —
Quatrième période	» 7	—	—	—	—			—	Os Ir Pt Au 199? 198? 197 197
	» 8	—	—	—	—	Ta 182	W 184		
Cinquième période	» 9	(Au 197)	Hg 200	Tl 204	Pb 207	Bi 208	—	—	
	» 10	—	—	—	Th 232	—	U 240	—	
Oxyde salin supérieur		R_2O	R_2O_2 ou RO	R_2O_3	R_2O_4 ou RO_2	R_2O_5	R_2O_6 ou RO_3	R_2O_7	R_2O_8 ou RO_4
Composé hydrogéné supérieur				(RH_5?)	RH_4	RH_3	RH_2	RH	

ment de masse atomique 45,1. Ils l'ont appelé scandium (Sc). Enfin, en 1886 W. Winkler a découvert le germanium (Ge) et a montré que sa masse atomique était égale à 72,6. L'étude détaillée de ces trois éléments et de leurs principaux composés a permis de mettre en évidence l'accord entre les propriétés trouvées expérimentale-

ment et celles prédites par Mendéléev. On pourrait citer à titre d'exemple les données obtenues pour le germanium :

Prédit par Mendéléev (1871)	Trouvé par Winkler (1886)
Masse atomique ~ 72	Masse atomique 72,6
Densité relative ~ 5,5	Densité relative 5,35
Le métal ne déplacera pas l'hydrogène des acides	Le métal ne se dissout ni dans HCl, ni dans H_2SO_4 dilué
Formule de l'oxyde EO_2	Formule de l'oxyde GeO_2
Densité relative de l'oxyde ~ 4,7	Densité relative de l'oxyde 4,70
L'oxyde se réduira facilement en métal	GeO_2 est réduit en métal par chauffage dans un courant d'hydrogène
Les propriétés basiques de l'hydroxyde ne seront exprimées que très faiblement	Les propriétés basiques ne sont pas caractéristiques de $Ge(OH)_4$
Les sels qui lui correspondent seront facilement décomposés par l'eau	Les sels de germanium sont facilement décomposés par l'eau
Le chlorure de formule ECl_4 sera un liquide à point d'ébullition voisin de 90° et à densité relative égale à environ 1,9	$GeCl_4$ est un liquide à point d'ébullition de 83° et à densité relative 1,887

« Il n'y a aucun doute que l'élément découvert est l'ékasilicium, prédit il y a 15 ans par Mendéléev. Il est peu probable qu'on puisse trouver une démonstration plus étonnante de la justesse de la théorie de périodicité que l'identification de l'ékasilicium hypothétique à cet élément nouvellement trouvé. Ce n'est pas une simple confirmation d'une théorie hardie : c'est une extension manifeste des horizons de la chimie, un grand pas en avant dans le domaine du savoir », écrivait Winkler dans son mémoire.

Selon Mendéléev lui-même, la loi périodique tient en ce que « les *propriétés des éléments* (et, par conséquent, des corps simples et des corps composés qu'ils forment) *sont une fonction périodique de leurs poids atomiques* ».

Au début, la plupart des contemporains accueillirent cette loi avec beaucoup de scepticisme. Seule la confirmation des poids atomiques qui ont été modifiés par Mendéléev, et surtout la découverte de Ga, Sc et de Ge et la coïncidence de leurs propriétés avec les valeurs prédites ont ouvert la voie de l'adoption universelle à la classification périodique.

L'importance des recherches de Mendéléev pour la science pourrait être caractérisée par ces mots d'Engels : « Mendéléev avait réalisé un exploit scientifique qui peut hardiment se placer aux

côtés de celui de Le Verrier calculant l'orbite de la planète Neptune encore inconnue *.» Lá loi périodique a fait époque en chimie, et sa portée pour cette science fut incalculable.

§ 2. Evolution de la loi périodique. « La loi périodique attend non seulement des applications nouvelles mais aussi des perfectionnements, des développements détaillés et des forces nouvelles », disait Mendéléev en 1883. La première épreuve sérieuse qu'elle eut à affronter peu après son adoption universelle fut la découverte en 1893 de l'*argon*. Par sa masse atomique (39,9) ce nouvel élément devait se placer dans le système périodique entre le potassium (39,1) et le calcium (40,1) où il n'y avait pas pour lui de case libre. Ce n'est qu'après la découverte (sur le globe) de l'hélium et d'autres gaz rares qu'on se rendit compte qu'ils appartenaient tous à un groupe « zéro » spécial qui devait venir dans le système après le groupe VII. Ainsi, la menace apparue avec la découverte de l'argon qui sapait l'existence même de la loi périodique se transforma en son antithèse après la découverte des autres gaz rares, et la classification périodique des éléments devint plus complète, mieux achevée. « Il est probable que l'avenir n'anéantira pas la loi périodique. Il ne lui adjoindra que des superstructures et lui imprimera des développements nouveaux », écrivait Mendéléev en 1905.

Une autre étape importante dans le développement de la loi périodique (1912) se rattache aux travaux de Moseley (III, § 3) qui ont montré que la base réelle de cette loi n'était pas fondée sur les masses atomiques, mais sur les charges positives de noyaux atomiques exprimées numériquement (en unités de charge d'un électron) par les numéros ou nombres atomiques des éléments correspondants. Pareille interprétation de la loi périodique ne suscite pas d'objections en principe, car préciser des formulations générales en partant des données expérimentales nouvelles est une condition impérieuse du développement de la science.

Les recherches de Moseley ont confirmé la justesse du classement des éléments qui au point de vue des masses atomiques (prises comme bases) n'occupaient pas les places qui leur avaient été assignées. En mettant à part Os, Ir, Pt et Au dont les masses atomiques ont été corrigées plus tard, on connaissait deux cas de ce genre dès l'établissement de la classification. Mendéléev avait placé le cobalt (58,9) avant le nickel (58.7) et le tellure (127,6) avant l'iode (126,9). Cette digression du principe général du classement par ordre des masses atomiques croissantes a été dictée par les propriétés des éléments considérés. En effet, le tellure était analogue au sélénium, mais ne ressemblait nullement au brome, alors que

* Engels F., *Dialectique de la nature*, Paris, Editions sociales, 1952, p. 74.

l'iode ressemblait beaucoup au brome, mais n'avait rien d'analogue avec le sélénium. La découverte des gaz rares ajouta une troisième exception: l'argon (39,9) prit place avant le potassium (39,1). Au point de vue de la base nouvelle, c'est-à-dire des charges nucléaires, toutes ces inversions ont trouvé une explication : le cobalt doit en effet occuper la case n° 27, le nickel venir dans la case n° 28, etc.

Parallèlement on a résolu un problème cardinal, celui du nombre d'éléments restant à découvrir. La forme de la classification périodique adoptée à l'époque, d'une part, permettait de prévoir un certain nombre d'éléments de transition entre l'hydrogène (que l'on classait avec le premier groupe) et l'hélium, mais, d'autre part, laissait une grande incertitude quant au nombre et à la disposition des éléments dans l'intervalle Ba — Ta. Les travaux de Moseley ont établi en toute évidence qu'il pouvait exister des éléments nouveaux entre l'hydrogène et l'hélium, et que le nombre total d'éléments entre Ba et Ta était égal à 16.

Ainsi, si le nombre d'éléments entre le baryum (n° 56) et le tantale (n° 73) a été entièrement déterminé, il restait à savoir quelle devait être leur place dans le système. C'est la théorie de la structure atomique qui a fourni une solution à ce problème.

On peut se figurer que la transition des atomes légers à des atomes plus lourds intervient par introduction consécutive de protons dans le noyau et d'un nombre correspondant d'électrons dans la sphère extérieure de l'atome. Il reste alors à savoir si les électrons nouvellement rajoutés vont former une *couche nouvelle* ou bien s'ils vont s'intégrer dans l'une des couches existantes. On peut résoudre ce problème en se guidant sur les considérations générales concernant la stabilité relative des structures possibles, d'une part, et les analogies spectrales, de l'autre. C'est ce qui a été réalisé par Bohr (1922).

On a trouvé notamment que le passage de l'argon (n° 18) au potassium (n° 19) est lié à la formation d'une couche électronique *nouvelle*, alors que le passage du potassium au calcium (n° 20) se fait par introduction d'un électron additionné dans la couche *périphérique* déjà existante. Dans le cas du scandium (n° 21) c'est la structure 2, 8, 9, 2 qui est la plus stable. Elle répond à l'entrée d'un électron nouvellement gagné dans la *deuxième* couche, comptée *à partir de l'extérieur.*

Parmi les éléments qui suivent le scandium, le titane présente la structure 2, 8, 10, 2 et le vanadium la structure 2, 8, 11, 2, etc. Le peuplement ultérieur de la deuxième couche comptée à partir de l'extérieur ne s'arrête qu'en commençant par le cuivre (n° 29) dont l'atome a la structure 2, 8, 18, 1. La distribution des électrons entre les couches dans les atomes des éléments encore plus lourds est représentée dans le tableau p. 182. C'est la classification périodique des éléments sous la forme proposée par Werner.

SYSTÈME PÉRIODIQUE DES ÉLÉMENTS (selon Werner)

1 H 1																	*2* He 2
3 Li 1 2											*4* Be 2 2	*5* B 3 2	*6* C 4 2	*7* N 5 2	*8* O 6 2	*9* F 7 2	*10* Ne 8 2
11 Na 1 8 2											*12* Mg 2 8 2	*13* Al 3 8 2	*14* Si 4 8 2	*15* P 5 8 2	*16* S 6 8 2	*17* Cl 7 8 2	*18* Ar 8 8 2
19 K 1 8 8 2	*20* Ca 2 8 8 2	*21* Sc 2 9 8 2	*22* Ti 2 10 8 2	*23* V 2 11 8 2	*24* Cr 1 13 8 2	*25* Mn 2 13 8 2	*26* Fe 2 14 8 8	*27* Co 2 15 8 2	*28* Ni 2 16 8 2	*29* Cu 1 18 8 2	*30* Zn 2 18 8 2	*31* Ga 3 18 8 2	*32* Ge 4 18 8 2	*33* As 5 18 8 2	*34* Se 6 18 8 2	*35* Br 7 18 8 2	*36* Kr 8 18 8 2
37 Rb 1 8 18 8 2	*38* Sr 2 8 18 8 2	*39* Y 2 9 18 8 2	*40* Zr 2 10 18 8 2	*41* Nb 1 12 18 8 2	*42* Mo 1 13 18 8 2	*43* Tc 2 13 18 8 2	*44* Ru 1 15 18 8 2	*45* Rh 1 16 18 8 2	*46* Pd 0 18 18 8 2	*47* Ag 1 18 18 8 2	*48* Cd 2 18 18 8 2	*49* In 3 18 18 8 2	*50* Sn 4 18 18 8 2	*51* Sb 5 18 18 8 2	*52* Te 6 18 18 8 2	*53* I 7 18 18 8 2	*54* Xe 8 18 18 8 2
55 Cs 1 8 18 18 8 2	*56* Ba 2 8 18 18 8 2	*57-71* Terres rares	*72* Hf 2 10 32 18 8 2	*73* Ta 2 11 32 18 8 2	*74* W 2 12 32 18 8 2	*75* Re 2 13 32 18 8 2	*76* Os 2 14 32 18 8 2	*77* Ir 2 15 32 18 8 2	*78* Pt 1 17 32 18 8 2	*79* Au 1 18 32 18 8 2	*80* Hg 2 18 32 18 8 2	*81* Tl 3 18 32 18 8 2	*82* Pb 4 18 32 18 8 2	*83* Bi 5 18 32 18 8 2	*84* Po 6 18 32 18 8 2	*85* At 7 18 32 18 8 2	*86* Rn 8 18 32 18 8 2
87 Fr 1 8 18 32 18 8 2	*88* Ra 2 8 18 32 18 8 2	*89* Ac 2 9 18 32 18 8 2	*90* Th 2 10 18 32 18 8 2	*91* Pa 2 9 20 32 18 8 2	*92* U 2 9 21 32 18 8 2												

Eléments des terres rares

57 La 2 9 18 18 8 2	*58* Ce 2 8 20 18 8 2	*59* Pr 2 8 21 18 8 2	*60* Nd 2 8 22 18 8 2	*61* Pm 2 8 23 18 8 2	*62* Sm 2 8 24 18 8 2	*63* Eu 2 8 25 18 8 2	*64* Gd 2 9 25 18 8 2	*65* Tb 2 8 27 18 8 2	*66* Dy 2 8 28 18 8 2	*67* Ho 2 8 29 18 8 2	*68* Er 2 8 30 18 8 2	*69* Tm 2 8 31 18 8 2	*70* Yb 2 8 32 18 8 2	*71* Lu 2 9 32 18 8 2

En considérant les éléments qui suivent immédiatement le baryum (2, 8, 18, 18, 8, 2), on a trouvé que chez le lanthane (nº 57) l'électron nouveau vient s'intégrer dans la *deuxième* couche *comptée de l'extérieur*, alors que dans les atomes des *lanthanides* (nºs 58, 59, etc.), il pénètre dans la *troisième* couche comptée de l'extérieur. La stabilité maximale de cette dernière n'est toutefois atteinte qu'après un peuplement déterminé correspondant à la présence de 32 électrons (ce qui répond à l'élément nº 71).

Chez l'élément suivant, nº 72, l'électron nouveau doit entrer dans la *deuxième* couche comptée de l'extérieur. Cet élément doit avoir la structure 2, 8, 18, 32, 10, 2. Au point de vue chimique *il sera analogue non plus aux lanthanides qui le précèdent, mais au zirconium* (2, 8, 18, 10, 2). Pour cette raison, il fallait le chercher non dans les minerais où se rencontrent les lanthanides (et où on a cherché en vain pendant de longues années l'élément nº 72), mais dans les minerais de zirconium. En effet, l'élément nº 72 (Hf) a été trouvé dans le minerai zirconifère (1923).

La découverte de l'hafnium a permis d'établir en définitive la place des lanthanides dans la classification périodique : tous ces éléments caractérisés par la saturation de la couche électronique profonde doivent appartenir à un même groupe, le troisième. C'est encore avec le troisième groupe que l'on classe, à l'heure actuelle, les *actinides*, c'est-à-dire les éléments qui suivent l'actinium (nº 89).

Cependant, le rôle essentiel de la théorie de la structure atomique dans la classification périodique ne se réduit pas à la retouche des places qu'y occupent certains éléments. Ainsi que l'indiquait Mendéléev lui-même (1889), « nous ne comprenons pas les causes de la loi périodique ». Ayant esquissé le développement des structures atomiques qui s'accompagnait de *retours périodiques des configurations électroniques analogues*, la théorie de la constitution atomique a expliqué par là la signification physique de la loi périodique. On peut dire que seuls les progrès de cette théorie lui ont conféré un sens profond au lieu de lui fournir une explication purement formelle.

§ 3. Structure de la classification périodique. Expression suggestive de la loi périodique, la classification des éléments proposée par Mendéléev (voir page de garde) comprend des *périodes* et des *groupes*. Le nombre de périodes est égal à 7 dont trois *courtes* et quatre *longues*. Chaque période (excepté la première et la dernière) comprend les éléments dont les structures électroniques sont intermédiaires entre les structures de deux gaz inertes consécutifs :

He(2) — Ne(2, 8) — Ar(2, 8, 8) — Kr(2, 8, 18, 8) —

— Xe(2, 8, 18, 18, 8) — Rn(2, 8, 18, 32, 18, 8)

Parmi les périodes courtes la première ne contient que l'hydrogène et l'hélium, alors que les deux autres comptent 8 éléments chacune. Parmi les périodes longues la quatrième et la cinquième renferment 18 éléments chacune, la sixième 32 éléments et la septième est incomplète. Le caractère général de la variation des structures électroniques d'atomes dans les différentes périodes est bien illustré par le tableau ci-après:

Périodes	Numéros atomiques	Eléments	Nombre d'électrons dans les différentes couches						
			K $n=1$	L 2	M 3	N 4	O 5	P 6	Q 7
1	1 → 2	H → He	1 → 2						
2	3 → 10	Li → Ne	2	1 → 8					
3	11 → 18	Na → Ar	2	8	1 → 8				
4	19 → 36	K → Kr	2	8	8 → 18	1 → 8			
5	37 → 54	Rb → Xe	2	8	18	8 → 18	1 → 8		
6	55 → 86	Cs → Rn	2	8	18	18 → 32	8 → 18	1 → 8	
7	87 →	Fr →	2	8	18	32	18 →	8 →	1 →

Un électron possède trois degrés de liberté de déplacement dans l'espace (suivant les trois axes de coordonnées) et un degré de liberté complémentaire correspondant à sa propre rotation. Il s'ensuit que pour caractériser complètement un électron, il faut et suffit *quatre* nombres quantiques.

A cet effet, on a établi un système de quatre nombres désignés respectivement par n, l, m_l et m_s. Parmi eux le nombre quantique *principal* n conserve sa signification primitive, tandis que l, nombre quantique orbital, a été introduit à la place du nombre quantique secondaire k auquel il est lié par la relation $l = k - 1$. Etant donné que le nombre quantique secondaire initial pouvait prendre toutes les valeurs entières dans la suite des nombres $k = 1, 2, 3, \ldots, n$, l (que l'on désigne encore sous le nom de nombre quantique *secondaire*) peut être égal à tous les nombres entiers de la suite $0, 1, 2 \ldots (n - 1)$.

Le nombre quantique *magnétique* m est lié au moment magnétique de l'électron dû à son mouvement sur l'orbite. Il peut prendre toutes les valeurs entières de $-l$ à $+l$, c'est-à-dire avoir $2l+1$ valeurs différentes. C'est ainsi que pour $l = 3$ les valeurs de m sont: $-3, -2, -1, 0, +1, +2, +3$.

Le nombre quantique m_s appelé *spin* est lié lui aussi au moment magnétique de l'électron (dit également spin), créé cette fois non plus par son mouvement sur l'orbite, mais par sa rotation propre sur lui-même. Ce nombre quantique ne peut prendre que deux valeurs: $+\frac{1}{2}$ et $-\frac{1}{2}$.

Le *principe d'exclusion* qui est une généralisation physique importante (Pauli, 1925) affirme qu'*il ne peut exister simultanément dans l'atmosphère électronique d'un atome deux électrons caractérisés par des valeurs identiques des quatre nombres quantiques.*

Dans la classification des spectres on divise généralement les électrons de chaque couche déterminée par le nombre quantique principal n en sous-couches correspondant à un certain nombre quantique secondaire l. Les valeurs numé-

riques de ce dernier sont remplacées par des notations littérales conventionnelles :

Valeurs de l	0	1	2	3	4
Notation spectroscopique	*s*	*p*	*d*	*f*	*g*

Pour caractériser une sous-couche électronique, on indique par un chiffre son nombre quantique principal et par une lettre son nombre quantique secondaire. C'est ainsi que le symbole $3d$ signifie qu'il s'agit d'une sous-couche électronique se trouvant dans la troisième couche et caractérisée par $l = 2$. On indique le nombre d'électrons dans une telle sous-couche par un exposant affectant la lettre appropriée. C'est ainsi que le symbole $3d^{10}$ signifie que la sous-couche $3d$ contient 10 électrons.

La symbolisation spectroscopique de la structure électronique d'un *atome* comprend toutes les désignations des sous-couches qui le caractérisent, en les disposant par ordre croissant de n d'abord et de l ensuite. C'est ainsi que pour Ne avec ses 10 électrons on a la formule électronique suivante : $1s^2\ 2s^2\ 2p^6$. Cette formule indique que 2 électrons de l'atome de néon se trouvent dans la première couche et sont caractérisés par la valeur de $l = 0$, tandis que parmi les huit électrons qui se trouvent dans la deuxième couche, deux sont caractérisés par la valeur de $l = 0$ et six par la valeur de $l = 1$.

En partant des valeurs possibles de m_l correspondant aux différentes valeurs de l, on peut établir la *capacité maximale* des sous-couches de chaque couche. Il est commode d'exprimer cette capacité par le nombre de cases indépendantes dont chacune est capable de loger un couple d'électrons :

Sous-couche	*s*	*p*	*d*	*f*	*g*
Capacité maximale	2	6	10	14	18
Nombre de cases	1	3	5	7	9

La saturation des sous-couches, à mesure que le nombre atomique de l'élément augmente, intervient de manière que chaque électron nouvellement ajouté tente d'occuper le niveau énergétique le plus bas (parmi ceux qui n'ont pas encore été saturés), ce qui correspond à sa liaison la plus ferme avec le noyau.

La répartition des électrons par sous-couches dans chaque atome apparaît d'après les données du tableau ci-après (p. 186).

Les *groupes* de la classification périodique englobent les éléments qui en font partie d'après le critère de l'analogie chimique. Le nombre total de ces groupes est égal à neuf. Parmi eux le groupe zéro comprend les gaz rares et le groupe VIII ne comporte que les éléments se rapportant aux longues périodes. Dans d'autres groupes après les éléments appartenant aux courtes périodes (que Mendéléev appelait « typiques ») viennent *deux sous-groupes* des éléments des longues périodes.

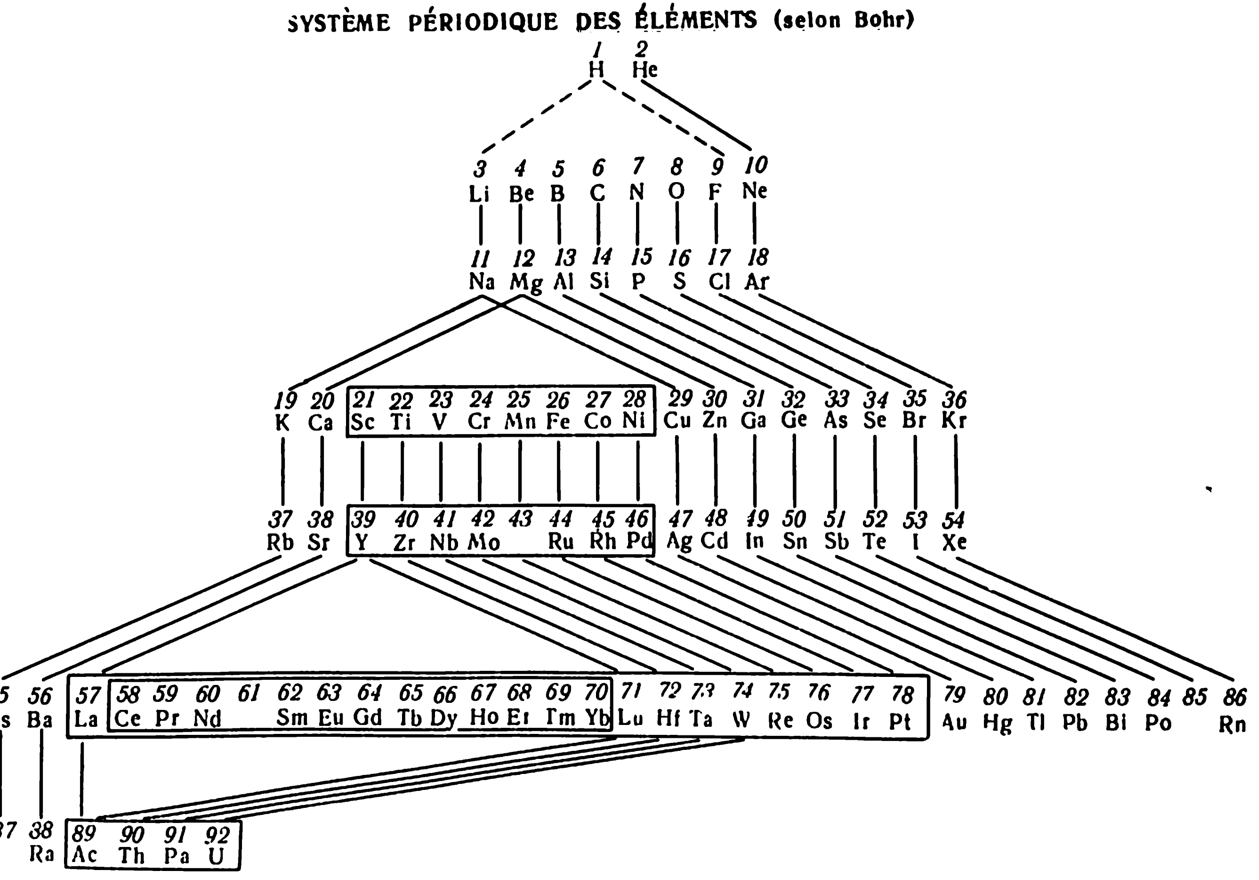
Un inconvénient sérieux de la variante usuelle de la classification périodique tenait à ce qu'elle ne mettait pas en lumière la liaison entre les éléments typiques de chaque groupe et les termes de ses sous-groupes gauche et droit. Ainsi, il découlait du système que dans le groupe V l'antimoine était analogue à l'arsenic, le niobium au vanadium et le phosphore à l'azote. Il restait cependant

Distribution des électrons dans les atomes

Couche		K	L		M			N	
n		1	2		3			4	
l		0	0	1	0	1	2	0	1
Sous-couche		1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s	4p
1	H	1							
2	He	2							
3	Li	2	1						
4	Be	2	2						
5	B	2	2	1					
6	C	2	2	2					
7	N	2	2	3					
8	O	2	2	4					
9	F	2	2	5					
10	Ne	2	2	6					
11	Na	2	2	6	1				
12	Mg	2	2	6	2				
13	Al	2	2	6	2	1			
14	Si	2	2	6	2	2			
15	P	2	2	6	2	3			
16	S	2	2	6	2	4			
17	Cl	2	2	6	2	5			
18	Ar	2	2	6	2	6			
19	K	2	2	6	2	6		1	
20	Ca	2	2	6	2	6		2	
21	Sc	2	2	6	2	6	1	2	
22	Ti	2	2	6	2	6	2	2	
23	V	2	2	6	2	6	3	2	
24	Cr	2	2	6	2	6	4	1	
25	Mn	2	2	6	2	6	5	2	
26	Fe	2	2	6	2	6	6	2	
27	Co	2	2	6	2	6	7	2	
28	Ni	2	2	6	2	6	8	2	
29	Cu	2	2	6	2	6	10	1	
30	Zn	2	2	6	2	6	10	2	
31	Ga	2	2	6	2	6	10	2	1
32	Ge	2	2	6	2	6	10	2	2
33	As	2	2	6	2	6	10	2	3
34	Se	2	2	6	2	6	10	2	4
35	Br	2	2	6	2	6	10	2	5
36	Kr	2	2	6	2	6	10	2	6

Couche		K	L	M	N				O			P
n		1	2	3	4				5			6
l					0	1	2	3	0	1	2	0
Sous-couche					4s	4p	4d	4f	5s	5p	5d	6s
37	Rb	2	8	18	2	6			1			
38	Sr	2	8	18	2	6			2			
39	Y	2	8	18	2	6	1		2			
40	Zr	2	8	18	2	6	2		2			
41	Nb	2	8	18	2	6	4		1			
42	Mo	2	8	18	2	6	5		1			
43	Tc	2	8	18	2	6	5		2			
44	Ru	2	8	18	2	6	7		1			
45	Rh	2	8	18	2	6	8		1			
46	Pd	2	8	18	2	6	10		0			
47	Ag	2	8	18	2	6	10		1			
48	Cd	2	8	18	2	6	10		2			
49	In	2	8	18	2	6	10		2	1		
50	Sn	2	8	18	2	6	10		2	2		
51	Sb	2	8	18	2	6	10		2	3		
52	Te	2	8	18	2	6	10		2	4		
53	I	2	8	18	2	6	10		2	5		
54	Xe	2	8	18	2	6	10		2	6		
55	Cs	2	8	18	2	6	10		2	6		1
56	Ba	2	8	18	2	6	10		2	6		2
57	La	2	8	18	2	6	10		2	6	1	2
58	Ce	2	8	18	2	6	10	2	2	6		2
59	Pr	2	8	18	2	6	10	3	2	6		2
60	Nd	2	8	18	2	6	10	4	2	6		2
61	Pm	2	8	18	2	6	10	5	2	6		2
62	Sm	2	8	18	2	6	10	6	2	6		2
63	Eu	2	8	18	2	6	10	7	2	6		2
64	Gd	2	8	18	2	6	10	7	2	6	1	2
65	Tb	2	8	18	2	6	10	9	2	6		2
66	Dy	2	8	18	2	6	10	10	2	6		2
67	Ho	2	8	18	2	6	10	11	2	6		2
68	Er	2	8	18	2	6	10	12	2	6		2
69	Tm	2	8	18	2	6	10	13	2	6		2
70	Yb	2	8	18	2	6	10	14	2	6		2
71	Lu	2	8	18	2	6	10	14	2	6	1	2

Couche		K	L	M	N	O				P			Q
n		1	2	3	4	5				6			7
l						0	1	2	3	0	1	2	0
Sous-couche						5s	5p	5d	5f	6s	6p	6d	7s
72	Hf	2	8	18	32	2	6	2		2			
73	Ta	2	8	18	32	2	6	3		2			
74	W	2	8	18	32	2	6	4		2			
75	Re	2	8	18	32	2	6	5		2			
76	Os	2	8	18	32	2	6	6		2			
77	Ir	2	8	18	32	2	6	7		2			
78	Pt	2	8	18	32	2	6	9		1			
79	Au	2	8	18	32	2	6	10		1			
80	Hg	2	8	18	32	2	6	10		2			
81	Tl	2	8	18	32	2	6	10		2	1		
82	Pb	2	8	18	32	2	6	10		2	2		
83	Bi	2	8	18	32	2	6	10		2	3		
84	Po	2	8	18	32	2	6	10		2	4		
85	At	2	8	18	32	2	6	10		2	5		
86	Rn	2	8	18	32	2	6	10		2	6		
87	Fr	2	8	18	32	2	6	10		2	6		1
88	Ra	2	8	18	32	2	6	10		2	6		2
89	Ac	2	8	18	32	2	6	10		2	6	1	2
90	Th	2	8	18	32	2	6	10		2	6	2	2
91	Pa	2	8	18	32	2	6	10	2	2	6	1	2
92	U	2	8	18	32	2	6	10	3	2	6	1	2
93	Np	2	8	18	32	2	6	10	5	2	6		2
94	Pu	2	8	18	32	2	6	10	6	2	6		2
95	Am	2	8	18	32	2	6	10	7	2	6		2
96	Cm	2	8	18	32	2	6	10	7	2	6	1	2
97	Bk	2	8	18	32	2	6	10	9	2	6		2
98	Cf	2	8	18	32	2	6	10	10	2	6		2
99	Es	2	8	18	32	2	6	10	11	2	6		2
100	Fm	2	8	18	32	2	6	10	12	2	6		2
101	Md	2	8	18	32	2	6	10	13	2	6		2
102	No	2	8	18	32	2	6	10	14	2	6		2
103	Lr	2	8	18	32	2	6	10	14	2	6	1	2
104	Ku	2	8	18	32	2	6	10	14	2	6	2	2



On a encadré les éléments dont les couches électroniques internes se complètent : cadre simple les atomes dont la seconde couche se peuple, double cadre extérieur pour les atomes dont la troisième couche se complète

à élucider les rapports entre le phosphore, d'une part, et le vanadium et l'arsenic, de l'autre.

Pour répondre à cette question, on se guidait pendant longtemps sur certaines propriétés aléatoires des éléments qui étaient les plus frappantes. C'est ainsi que pour le groupe V on partait de l'existence des hydrures du type EH_3 propres aussi bien au phosphore qu'à l'arsenic, le vanadium ne comportant pas de composés analogues. Pour cette raison, on considérait le sous-groupe de l'arsenic comme le sous-groupe « principal » du groupe V constituant la suite directe de ses éléments typiques. Par contre, le sous-groupe du vanadium était considéré comme « secondaire », complètement détaché du phosphore et de l'azote. Il en résultait que le classement des éléments du sous-groupe du vanadium avec le groupe V n'était justifié en aucune façon. Comme une situation analogue existait dans d'autres groupes, de nombreux chimistes ont estimé qu'il aurait été plus judicieux de légaliser la situation ainsi créée en réarrangeant la classification périodique. C'est ce que proposa notamment Werner (1905).

Après la mise en évidence des structures électroniques des atomes et de leur influence sur les propriétés des éléments, il devint clair que ce sont ces structures qui étaient le critère décisif, servant de clef de voûte à toute systématisation chimique. C'est ce qui trouva son expression dans la forme de la classification périodique adoptée par Bohr (p. 187) et basée sur l'analogie des structures électroniques des *atomes neutres*. Comme l'indique ce système (v. les lignes de rappel), la division en groupes « principaux » et « secondaires » y est entièrement maintenue. Ainsi, furent jetées en quelque sorte les bases théoriques des notions formulées traditionnellement.

Toutefois, l'interprétation proposée par Bohr du système périodique des éléments est trop exiguë. En effet, la structure des atomes neutres ne peut exercer une influence décisive que sur les propriétés des *corps simples* et sur les réactions dans lesquelles ils entrent. Par contre, les propriétés des *corps composés* et les réactions auxquelles ils participent dépendent sensiblement des structures des atomes aux états de valence qui répondent aux corps considérés. Il s'ensuit qu'une interprétation suffisamment approfondie de la classification périodique des éléments n'est possible qu'en tenant compte des particularités structurales des atomes non seulement à leur état neutre, mais encore à toutes les valences qui les caractérisent.

§ 4. **Eléments isoélectroniques.** Une condition indispensable à tout examen rationnel des points expérimentaux, réunis en chimie générale sur la base de la classification périodique, est la sélection judicieuse des éléments analogues. Cette sélection serait impossible si on se guidait sur une simple ressemblance de certaines propriétés.

En effet, il convient de prendre comme critère d'analogies entre les éléments non seulement les ressemblances formelles, mais encore les *différences systématiques* reflétant l'évolution des structures atomiques dans la série considérée. Ce sont ces structures, facteurs essentiels du comportement chimique des éléments, qui doivent servir de base à la mise en évidence des éléments analogues.

Si les atomes neutres et les ions élémentaires (c'est-à-dire les atomes ionisés) étaient des sphères dépourvues de structure, leurs propriétés ne seraient déterminées que par les valeurs de charges et de rayons. Mais en fait c'est la *structure des couches électroniques* qui exerce une grande influence. Le rôle décisif au point de vue des propriétés chimiques appartient dans ce cas à la couche électronique *externe*. Les propriétés des atomes et des ions dépendent beaucoup moins de la *deuxième* couche (comptée de l'extérieur). L'influence de la structure de cette dernière se manifeste d'autant plus faiblement que la couche externe compte plus d'électrons et qu'il y a moins d'électrons dans la deuxième couche considérée. L'influence de la structure des couches électroniques encore plus profondes est pratiquement nulle. Il en découle que pour séparer les éléments analogues, on peut, en première approximation, ne tenir compte que de la structure de la couche externe, en ne considérant la structure de la deuxième que comme un terme correcteur.

Considérons les éléments comme Mg, Ca et Zn. Tout en ayant la valence zéro (c'est-à-dire sous forme d'atomes neutres), chacun d'eux comporte deux électrons par couche externe. Il s'ensuit que les atomes de Ca et de Zn (si on néglige la structure de la deuxième couche) peuvent être considérés comme analogues à l'atome de Mg. Il en va tout autrement pour l'état divalent lorsque chacun des atomes de Mg et de Ca contient dans sa couche externe 8 électrons, alors que Zn en renferme 18. Dans ce cas, on peut considérer comme élément analogue à Mg seulement le calcium mais non pas Zn. Il en va de même pour les éléments comme Na, K et Cu. La différence ne tient qu'au fait que, la couche externe de leurs atomes neutres contenant un seul électron, l'influence de la structure de la deuxième couche se manifeste dans ce cas d'une manière plus saillante que dans n'importe quelle partie de la classification périodique. Pour cette raison, parmi tous les éléments dont les atomes sont analogues, la similitude minimale s'observe entre Na et Cu.

En comparant systématiquement les structures atomiques des éléments pour les états de valence qui en sont caractéristiques, il est facile de voir que dans les groupes de la classification périodique peuvent se présenter *deux cas d'analogie différents*. Dans le premier cas, les éléments considérés ont des couches électroniques externes à structures de même type à *toutes* les valences imposées. Aussi peuvent-ils recevoir le nom d'*éléments parfaitement analogues* (ou

isoélectroniques). On classe dans cette catégorie tous les éléments des périodes longues disposés les uns au-dessus des autres comme V, Nb, Ta, d'une part (les faibles différences entre l'atome neutre de Nb et V et Ta n'ayant aucune importance décisive), et As, Sb, Bi, de l'autre, ainsi qu'on le voit en considérant leurs structures électroniques ci-après:

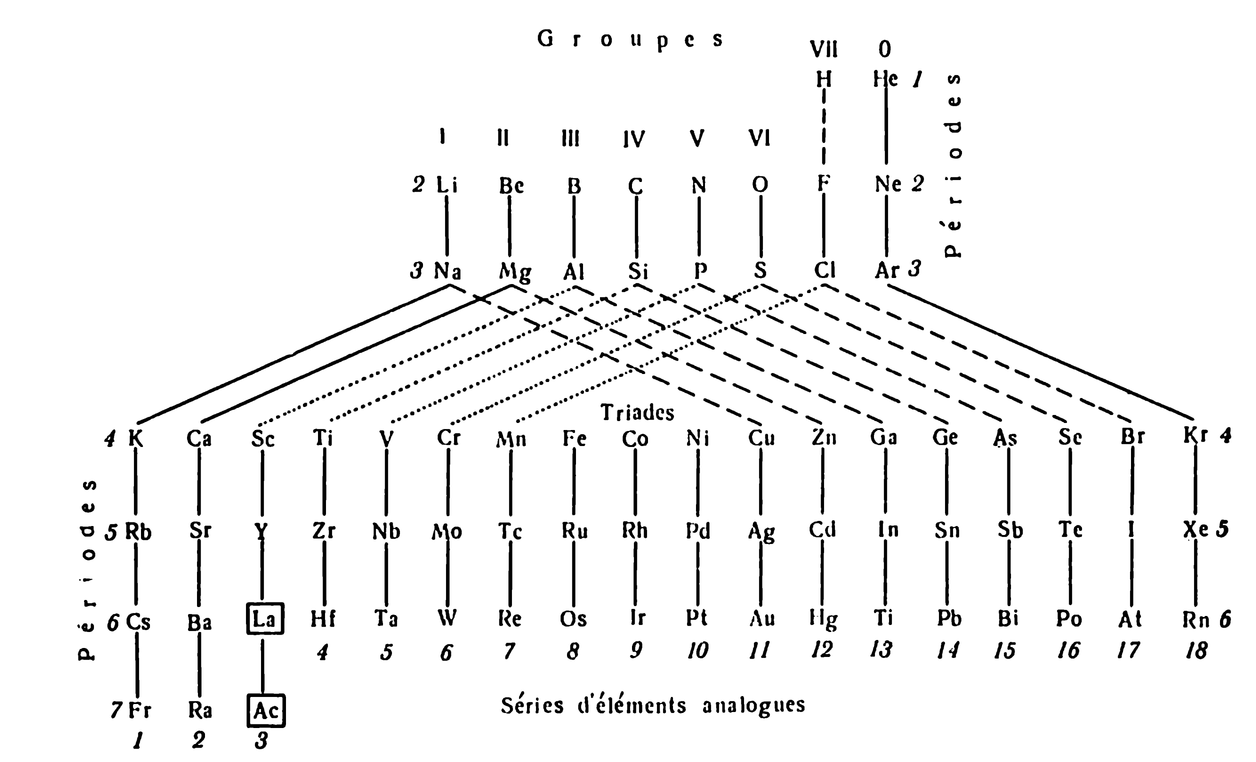
V	Nb	Ta	Valence	As	Sb	Bi
—	—	—	—3	2, 8, 18, 8	2, 8, 18, 18, 8	2, 8, 18, 32, 18, 8
2, 8, 11, 2	2, 8, 18, 12, 1	2, 8, 18, 32, 11, 2	0	2, 8, 18, 5	2, 8, 18, 18, 5	2, 8, 18, 32, 18, 5
2, 8, 10	2, 8, 18, 10	2, 8, 18, 32, 10	+3	2, 8, 18, 2	2, 8, 18, 18, 2	2, 8, 18, 32, 18, 2
2, 8, 8	2, 8, 18, 8	2, 8, 18, 32, 8	+5	2, 8, 18	2, 8, 18, 18	2, 8, 18, 32, 18

Dans le deuxième cas, l'analogie entre les structures des couches externes s'étend seulement à des *certaines* valences. Aussi les éléments qui s'y classent peuvent-ils recevoir le nom d'*éléments imparfaitement analogues* (ou *isoélectroniques*). Tel est, par exemple, le comportement du vanadium et de l'arsenic vis-à-vis du phosphore:

Valence	V	P	As
—3	—	2, 8, 8	2, 8, 18, 8
0	2, 8, 11, 2	2, 8, 5	2, 8, 18, 5
+3	2, 8, 10	2, 8, 2	2, 8, 18, 2
+5	2, 8, 8	2, 8	2, 8, 18

Comme le montre cette comparaison, l'arsenic est un analogue structural du phosphore pour les valences —3, 0 et +3, mais il *cesse de l'être* pour la valence +5. D'un autre côté, le vanadium, qui ne présente pas d'analogie structurale avec le phosphore aux valences inférieures, *devient son analogue immédiat pour la valence* +5. Les mêmes rapports caractérisent les éléments des groupes III, IV, VI et VII de la classification périodique. Cette circonstance permet d'expliquer au point de vue théorique la *régularité* structurale de sa forme ordinaire (courte).

Il découle de ce qui vient d'être dit que pour toutes les valences, à l'exception de la valence positive qui répond au numéro du groupe (et qui peut être appelée *caractéristique*, étant en général la plus élevée parmi toutes les valeurs possibles), il se forme des séries



SYSTÈME PÉRIODIQUE DES ÉLÉMENTS (selon Nekrassov)
Groupes
I II III IV V VI VII 0
H He 1
2 Li Be B C N O F Ne 2
3 Na Mg Al Si P S Cl Ar 3
Périodes
Triades
4 K Ca Sc Ti V Cr Mn Fe Co Ni Cu Zn Ga Ge As Se Br Kr 4
5 Rb Sr Y Zr Nb Mo Tc Ru Rh Pd Ag Cd In Sn Sb Te I Xe 5
6 Cs Ba La Hf Ta W Re Os Ir Pt Au Hg Tl Pb Bi Po At Rn 6
4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16 17 18
7 Fr Ra Ac
1 2 3
Périodes
Séries d'éléments analogues

d'éléments analogues (A), tandis que pour la valence caractéristique on obtient des séries essentiellement différentes (B) :

Groupes	I	II	III	IV	V	VI	VII
A	Li	Be	B	C	N	O	F
	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl
	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn
	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br
B	Li	Be	B	C	N	(O)	(F)
	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl
	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn
	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br

Les deux répartitions des éléments analogues sont nettement représentées dans la variante indiquée plus haut de classification périodique (v. p. 191). On y a figuré en traits pleins les éléments parfaitement analogues, en traits interrompus les éléments analogues pour toutes les valences, à l'exception de la valence caractéristique, et, enfin, en pointillé les éléments qui ne sont analogues que pour la valence caractéristique (et seulement pour cette valence). Le symbole |La| représente le lanthane et les lanthanides et le symbole |Ac| l'actinium et les actinides.

Pour faciliter l'emploi de cette classification, il est utile de noter que le numéro de chaque série d'éléments analogues (excepté 8, 9, 10 et 18) correspond directement (ou défalcation faite de 10) au numéro du groupe. C'est ainsi que dans le groupe III les sous-groupes *gauche* et *droit* forment respectivement la 3e et la 13e série, alors que dans le groupe IV ils constituent respectivement la 4e et la 14e série, etc. Cette variante de classification périodique tenant compte de la structure électronique des éléments non seulement en tant qu'atomes neutres, mais encore à tous les états de valence qui en sont caractéristiques, s'avère la mieux adaptée à la systématisation des éléments.

Pour déterminer la place de l'*hydrogène* dans la classification, il faut donner quelques explications complémentaires. Si on considère la structure de cet atome au point de vue formel, l'hydrogène serait un analogue du lithium. Cependant, le caractère de la couche électronique externe ne détermine pas l'analogie entre éléments par lui-même, mais seulement à la lumière de la loi générale de l'*évolution des structures*. Aux termes de cette loi la transition dans

les périodes 2 → 1 s'accompagne chez les éléments analogues d'une réduction de la charge positive du noyau et du nombre d'électrons externes de *huit* unités (Ne → He). Pour cette raison, l'atome neutre d'hydrogène est en réalité un analogue de l'atome de fluor. Tout en ayant une valence négative, l'hydrogène se conduit de façon identique par rapport au fluor, comme He par rapport à Ne ou comme Li^+ par rapport à Na^+, etc., tandis qu'en cas de la valence positive (étant un proton nu) il ne peut avoir d'analogues parmi d'autres éléments et se tient à part. Il s'ensuit que l'hydrogène est un *analogue imparfait du fluor.* Sa proximité de la famille des halogènes s'accorde avec toutes ses propriétés physiques, tandis que la parenté structurale de son atome avec les atomes des éléments du groupe I présente le même caractère formel que l'analogie entre l'atome d'hélium et les atomes des éléments du groupe II.

VII

GROUPE VII DE LA CLASSIFICATION PÉRIODIQUE

		1 **H** 1,00797	1
		9 **F** 18,9984	7 2
		17 **Cl** 35,453	7 8 2
2 13 8 2	*25* **Mn** 54,9381	*35* **Br** 79,909	7 18 8 2
2 13 18 8 2	*43* **Tc** [99]	*53* **I** 126,9044	7 18 18 8 2
2 13 32 18 8 2	*75* **Re** 186,22	*85* **At** [210]	7 18 32 18 8 2

Parmi les éléments de ce groupe l'hydrogène a été considéré plus haut. Les éléments qui le suivent immédiatement, à savoir F, Cl, Br et I, portent le nom d'*halogènes*. On classe parmi eux l'astate (At), élément qui occupe la case n° 85. L'autre partie du groupe VII est constituée des éléments du sous-groupe du manganèse (Mn, Tc, Re).

Ainsi qu'on le voit d'après les structures électroniques les atomes des halogènes présentent 7 électrons sur la couche externe. On peut esquisser certains traits de leurs caractères chimiques, étant donné que pour obtenir une configuration stable de leur couche externe, il ne manque à chacun qu'un seul électron, les combinaisons les plus typiques des halogènes doivent être celles où ils jouent le rôle d'*éléments non métalliques monovalents*. D'autre part, on peut s'attendre à ce que leur valence positive maximale soit égale à sept.

Il en va tout autrement pour le sous-groupe du manganèse. Ici deux couches externes sont incomplètes. La couche la plus éloignée du noyau ne comportant que 2 électrons, ces corps ne manifesteront pas de tendance à une addition ultérieure d'électrons. Par contre, lorsque les électrons se perdent pour la formation de liaisons de valence, outre les 2 électrons externes, les 5 électrons de la couche suivante pourront entrer en jeu. On peut s'attendre donc à ce que la valence positive maximale des éléments de ce sous-groupe soit de même égale à sept.

Ainsi, les éléments des deux sous-groupes se distinguent sensiblement par leurs tendances principales: alors que les halogènes doivent jouir des caractères non métalliques fortement exprimés, le manganèse et ses analogues se comporteront comme des métaux.

§ **1. Fluor.** Tout comme les autres halogènes, le fluor ne se rencontre dans la nature qu'à l'état de sels. La teneur totale de l'écorce terrestre en fluor est de 0,02 % *. Les masses essentielles du fluor sont disséminées parmi les roches. Les plus importants parmi ses gisements naturels sont ceux de CaF_2 appelé *fluorine.*

On isole le fluor par électrolyse des fluorures le fluor se dégageant à l'anode d'après la réaction

$$2F^- \longrightarrow 2\ominus + 2F \longrightarrow 2\ominus + F_2\uparrow$$

Comme électrolyte on utilise généralement le mélange fusible de composition $KF \cdot 2HF$. On conduit l'électrolyse à une température de l'ordre de 100 °C dans des appareils en acier avec des cathodes en acier (sur lesquelles l'hydrogène se dégage) et des anodes en charbon.

Le fluor libre se compose de molécules diatomiques, il est un gaz presque incolore (jaune verdâtre en couches épaisses), présentant une odeur irritante. Il se liquéfie à —188° (coloration jaunâtre) et se solidifie à —218°.

La molécule F_2 se dissocie assez facilement en atomes (énergie de dissociation 38 kcal/mole).

Au point de vue chimique le fluor peut être caractérisé comme *un des éléments non métalliques monovalents, le plus actif.* Cela vient de l'affinité électronique considérable dont l'atome de fluor *fait* preuve: il attire énergiquement un électron de valence qui lui manque pour compléter sa couche externe:

$$F + \ominus = F^- + 82 \text{ kcal}$$

Ce nombre de 82 kcal/atome-g exprime quantitativement l'affinité électronique du fluor.

La plupart des *métaux* se combinent au fluor dès les conditions normales. Toutefois, cette interaction est fréquemment limitée par la formation d'une pellicule superficielle de composé fluoré qui protège le métal d'une corrosion ultérieure. Etant donné que les dérivés fluorés des *éléments non métalliques* sont généralement très volatils, leur formation ne protège pas la surface de ces éléments contre l'action ultérieure du fluor. Aussi son interaction avec les éléments non métalliques se déroule-t-elle beaucoup plus

* Les données sur l'abondance des éléments dans l'écorce terrestre sont exprimées en *p. cent atomiques* (voir II, § 3).

énergiquement qu'avec de nombreux métaux. C'est ainsi que le phosphore et le soufre s'enflamment dans le fluor gazeux et brûlent d'après les réactions

$$2P + 5F_2 = 2PF_5 \uparrow$$

$$S + 3F_2 = SF_6 \uparrow$$

Le fluor ne se combine pas directement à l'azote et à l'oxygène.

Le fluor enlève l'hydrogène aux combinaisons hydrogénées d'autres éléments. Il décompose la plupart des oxydes en déplaçant l'oxygène. L'eau se décompose d'après la réaction

$$F_2 + H_2O \rightarrow 2HF + O$$

Les atomes d'oxygène déplacés se combinent non seulement entre eux, mais partiellement aux molécules d'eau et de fluor. Pour cette raison, outre la formation de l'oxygène gazeux, cette réaction s'accompagne toujours de la naissance de l'eau oxygénée et de l'*oxyde de fluor* ou *difluorure d'oxygène* F_2O. Ce dernier est un gaz incolore ressemblant par son odeur à l'ozone.

L'oxyde de fluor F_2O peut être préparé par la réaction

$$2F_2 + 2NaOH = 2NaF + H_2O + F_2O \uparrow$$

Ce corps est peu soluble dans l'eau et n'est pratiquement pas décomposé par elle. Toutefois, sous l'action de réducteurs puissants la décomposition de F_2O (F −224°, Eb −145°) va assez rapidement. L'oxyde de fluor est très toxique.

L'utilisation pratique du fluor ne s'est développée qu'au cours des années récentes. Il est appliqué pour fluorer les combinaisons organiques (par substitution du fluor à leur hydrogène). Ce procédé a acquis une grande importance, de nombreux produits organiques fluorés révélant des propriétés précieuses.

A l'encontre du fluor libre le *fluorure d'hydrogène* HF, dit également *acide fluorhydrique*, et beaucoup de ses dérivés ont été utilisés depuis de longues années.

La combinaison directe du fluor à l'hydrogène s'accompagne d'un dégagement de chaleur considérable:

$$H_2 + F_2 = 2HF + 128 \text{ kcal}$$

Cette réaction s'effectue de manière explosive même à une très basse température et dans l'obscurité. Cette synthèse directe ne présente aucun intérêt pratique pour la préparation de HF.

L'obtention industrielle du fluorure d'hydrogène repose sur l'interaction de CaF_2 avec l'acide sulfurique concentré:

$$CaF_2 + H_2SO_4 = CaSO_4 + 2HF \uparrow$$

On conduit cette opération dans des fours en acier entre 120 et 300°. Les éléments de l'appareillage destinés à l'absorption de HF sont exécutés en plomb.

Le fluorure d'hydrogène est un liquide incolore, très volatil (F —83°, Eb +19°,5), se mélangeant à l'eau en toutes proportions. Il présente une odeur âcre, fume à l'air (par suite de la formation de gouttelettes de solution avec la vapeur d'eau) et irrite les muqueuses des voies respiratoires.

La liaison H — F est une liaison à pourcentage de caractère ionique très élevé (0,45). C'est ce fait qui explique la tendance bien exprimée du fluorure d'hydrogène à l'*association* par formation des liaisons hydrogène suivant le schéma:

$$\cdots H - F \cdots H - F \cdots$$

L'énergie d'une telle liaison est d'environ 7 kcal/atome-g, c'est-à-dire cette liaison est un peu plus stable que la liaison hydrogène entre les molécules d'eau.

Les propriétés chimiques de HF dépendent essentiellement de l'absence ou de la présence d'eau. Le fluorure d'hydrogène sec n'agit pas sur la plupart des métaux. Il ne réagit pas avec les oxydes métalliques. Toutefois, si cette dernière réaction s'amorce, elle se déroule pendant un certain temps en s'accélérant spontanément comme suit:

$$MO + 2HF = MF_2 + H_2O$$

la quantité d'eau formée va en augmentant.

L'acide fluorhydrique agit de la même façon sur les oxydes de certains éléments non métalliques. Au point de vue pratique c'est son interaction avec le dioxyde de silicium SiO_2 (silice, sable, quartz) qui est importante étant donné que la silice entre dans la composition du verre. La réaction se déroule comme suit:

$$SiO_2 + 4HF = SiF_4 \uparrow + 2H_2O$$

Pour cette raison, on ne peut préparer, ni magasiner le fluorure d'hydrogène dans des réservoirs en verre. On conserve ses solutions dans des touries en matières plastiques sur lesquelles HF n'agit pas.

L'utilisation du fluorure d'hydrogène pour la gravure sur verre repose sur l'interaction de HF avec SiO_2. Par suite de l'enlèvement des particules de SiO_2, la surface du verre devient mate. On s'en sert pour tracer sur le verre diverses inscriptions, etc.

Les interactions du fluorure d'hydrogène sec avec les oxydes citées plus haut peuvent servir d'exemples typiques de réactions *autocatalytiques*, c'est-à-dire de processus dans lesquels le catalyseur (l'eau dans le cas considéré) n'est pas introduit dans le système de l'extérieur, mais fait partie des produits de la réaction. A mesure que la quantité du catalyseur dans le système s'accroît

(fig. 90), la vitesse de ces réactions, atteignant d'abord un certain maximum, commence ensuite à décroître étant donné la baisse de la concentration des corps réagissants.

En solution aqueuse HF se conduit comme un monoacide de force moyenne. La solution commerciale de HF, dite *acide fluorhydrique*, contient habituellement 40 % de HF.

Le fluorure d'hydrogène réagit plus ou moins énergiquement avec la plupart des métaux. Cependant, dans de nombreux cas la réaction ne se déroule qu'à la surface du métal, après quoi ce dernier est protégé contre l'action ultérieure de l'acide par une couche de sel

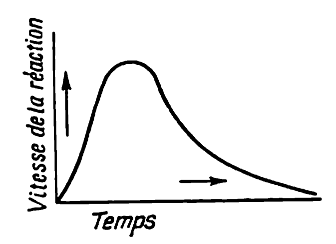


Fig. 90. Marche d'une réaction autocatalytique

difficilement soluble. Tel est notamment le comportement du plomb, ce qui permet de l'utiliser pour la fabrication des éléments d'appareillages résistant à l'action de HF.

Outre la dissociation électrolytique d'après la réaction

$$HF \rightleftarrows H^{\bullet} + F' \quad (K = 7 \cdot 10^{-4})$$

le fluorure d'hydrogène est caractérisé par l'équilibre

$$F' + HF \rightleftarrows HF_2'$$

La valeur de la constante de cet équilibre: $[HF_2']/[F'][HF] = 5$ montre que les solutions de HF contiennent plus d'anions complexes $(FHF)'$ [possédant une structure linéaire avec $d(FF) = 2{,}3$ Å] que d'anions simples F'.

Les sels de l'acide fluorhydrique s'appellent *fluorures*. La plupart d'eux sont difficilement solubles dans l'eau. Parmi les dérivés des métaux communs ne se dissolvent bien que les fluorures de Na, K, Ag, Al, Sn et Hg. Tous les fluorures sont très toxiques. L'acide lui-même provoque des brûlures cutanées douloureuses (surtout sous les ongles) et résistantes au traitement. En manipulant cet acide, il convient de mettre des gants en caoutchouc.

Les utilisations pratiques du fluorure d'hydrogène sont assez variées. On s'en sert pour la synthèse des essences à indices d'octane

élevés dans l'industrie de pétrole, pour les opérations de décapage en fonderie, les analyses des minéraux, etc. Certains fluorures, qui seront examinés avec les éléments appropriés, trouvent aussi de larges applications pratiques.

§ 2. Chlore. Le chlore est presque aussi répandu dans la nature que le fluor. Sa part dans le nombre total des atomes de l'écorce terrestre est d'environ 0,02 %. Le corps humain contient 0,25 % de chlore en poids.

La forme primaire sous laquelle le chlore se présente dans la nature correspond à son extrême dissémination : on en trouve de faibles quantités dans la composition des roches les plus variées de l'écorce terrestre. Le travail des eaux au cours des millions d'années qui s'est soldé par l'érosion des roches et la lixiviation de leurs composants solubles a eu pour conséquence l'accumulation de combinaisons chlorées dans l'eau de mer. Le dessèchement des mers a provoqué la formation de nombreux gisements puissants de NaCl, matière première principale pour la production du chlore.

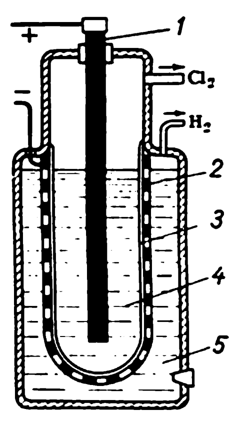


Fig. 91. Electrolyseur pour l'obtention du chlore:
1 — anode en charbon; 2 — cathode en fer; 3 — diaphragme en amiante; 4 — solution de NaCl; 5 — solution de NaOH

La consommation mondiale globale de chlore s'élève environ à 10 millions de tonnes par an. Il est essentiellement utilisé pour le blanchiment des étoffes et de la pâte à papier, pour la stérilisation des eaux potables (environ 1,5 g par m³) et pour les opérations dans l'industrie chimique.

Le procédé industriel prépondérant pour la production du chlore est l'électrolyse des solutions concentrées de NaCl (fig. 91). Au cours de cette électrolyse le chlore se libère à l'anode ($2Cl' - 2\ominus = Cl_2\uparrow$), tandis que dans l'espace cathodique se dégage l'hydrogène ($2H^{\cdot} + 2\ominus = H_2\uparrow$), et il se forme NaOH.

Pour préparer le chlore au laboratoire, on fait agir MnO_2 ou $KMnO_4$ sur le chlorure d'hydrogène :

$$MnO_2 + 4HCl = MnCl_2 + Cl_2\uparrow + 2H_2O$$

$$2KMnO_4 + 16HCl = 2KCl + 2MnCl_2 + 5Cl_2\uparrow + 8H_2O$$

La deuxième réaction s'effectue beaucoup plus énergiquement que la première (qui exige un apport de chaleur).

Le chlore libre est un gaz jaune verdâtre (F −101°, Eb −34°) constitué de molécules diatomiques. Un volume d'eau dissout envi-

ron deux volumes de chlore. La solution ainsi formée s'appelle souvent *eau de chlore.*

De même que le fluor, le chlore se distingue par son odeur irritante et provoque l'inflammation des voies respiratoires. Comme premier secours dans les intoxications aiguës par le chlore on fait inhaler au malade un mélange d'alcool et d'éther. On fait également respirer aux intoxiqués de l'ammoniaque.

Par ses fonctions chimiques caractéristiques le chlore est analogue au fluor. C'est aussi un *élément non métallique monovalent très actif*. Cependant, son activité chimique est inférieure à celle que manifeste le fluor. Aussi ce dernier est-il capable de chasser le chlore de ses combinaisons. Néanmoins, l'activité du chlore est très élevée: il se combine presque à tous les métaux ordinaires (parfois seulement en présence de traces d'eau ou à chaud) et à tous les éléments non métalliques, à l'exception du carbone, de l'azote et de l'oxygène. Il est important de noter qu'en l'absence d'humidité le chlore n'agit pratiquement pas sur le fer.

La réaction entre le chlore et le *fluor* n'a lieu que lorsqu'on chauffe leur mélange au-dessus de 200°. Dans ces conditions, il se forme ClF incolore (F —154°, Eb —101°), tandis qu'en chauffant Cl en présence d'un excédent de fluor, on peut obtenir ClF_3 incolore (F —83°, Eb +11°). Les deux corps sont caractérisés par leur réactivité exceptionnelle.

Le chlore réagit avec l'*hydrogène* suivant la réaction

$$H_2 + Cl_2 = 2HCl + 44 \text{ kcal}$$

d'une allure lente dans les conditions normales, mais quand on chauffe le mélange de ces gaz ou qu'on l'expose à une lumière intense (rayons solaires directs, flamme de magnésium, etc.), la réaction devient explosive.

L'étude détaillée de cette réaction a permis d'élucider comment s'effectuent ses stades différents (ou *processus élémentaires*). Tout d'abord, l'énergie ($h\nu$) des rayons ultraviolets (ou le chauffage) provoque la dissociation de la molécule de chlore en atomes qui réagissent ensuite avec les molécules d'hydrogène en donnant HCl et un atome d'hydrogène. Ce dernier réagit à son tour avec la molécule de chlore et forme HCl et un atome de chlore, etc. L'ensemble des processus peut être représenté par le schéma suivant :

1) $Cl_2 + h\nu = Cl + Cl$ (excitation initiale)
2) . . . . $Cl + H_2 = HCl + H$
3) . . . . $H + Cl_2 = HCl + Cl$, etc.

Ainsi, on obtient une sorte de *chaîne* de réactions consécutives, chacune des molécules préalablement excitées de Cl_2 contribuant à donner jusqu'à un million de molécules de HCl. Les réactions

de ce type s'appellent des *réactions en chaînes.* Elles jouent un rôle important dans de nombreux phénomènes chimiques.

Actuellement, c'est la synthèse directe qui est un procédé industriel fondamental pour la production de HCl. Comme matières premières on utilise le chlore et l'hydrogène qui se dégagent simultanément lors de l'électrolyse de la solution de NaCl. Pour assurer la marche calme de la synthèse, on ne met en présence les deux gaz qu'au moment de l'interaction.

Pour la synthèse industrielle de HCl on utilise l'unité représentée fig. 92. Après l'allumage initial le mélange de chlore et d'hydrogène continue à brûler avec une flamme calme en formant du chlorure d'hydrogène. Ce dernier traverse

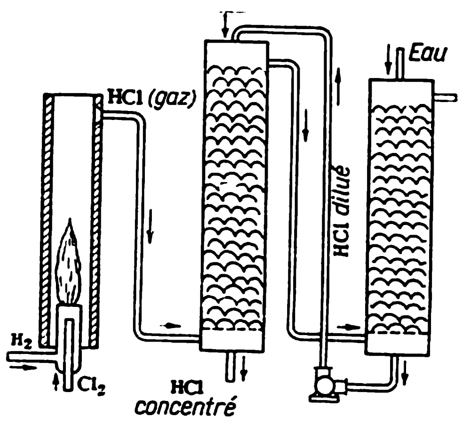


Fig. 92. Principe de la synthèse industrielle de HCl

ensuite deux tours d'absorption et se dissout dans l'eau. Le principe du contre-courant, c'est-à-dire de la circulation en directions opposées du gaz et du liquide, qui est utilisé dans ce système, assure l'absorption complète de HCl et permet de réaliser la marche des réactions en continu.

Un autre procédé de fabrication de HCl est fondé sur les réactions de NaCl avec H_2SO_4 concentré:

$$NaCl + H_2SO_4 = NaHSO_4 + HCl\uparrow$$

$$NaCl + NaHSO_4 = Na_2SO_4 + HCl\uparrow$$

La première se déroule partiellement à la température ordinaire, elle se poursuit pratiquement à fond sous un chauffage modéré; la deuxième ne se réalise qu'à des températures plus élevées. Ce procédé est pratiqué dans des fours mécaniques à grande capacité.

Le *chlorure d'hydrogène* (dit aussi gaz chlorhydrique) est un gaz incolore (F —112°, Eb —84°). En l'absence d'humidité et à la

température ordinaire il n'agit pas sur la plupart des métaux et de leurs oxydes. L'oxygène gazeux ne l'oxyde qu'à chaud.

A l'air le chlorure d'hydrogène fume par suite de la formation de gouttelettes de brouillard avec la vapeur d'eau. La solubilité de HCl est très élevée: dans les conditions normales 1 volume d'eau en dissout environ 450 volumes.

La solution aqueuse de HCl s'appelle *acide chlorhydrique*. Ce dernier se classe parmi les acides *les plus forts*. L'acide chlorhydrique concentré a une densité relative égale à 1,19 et contient environ 37 % de HCl.

De même que les autres acides forts, HCl dissout énergiquement de nombreux métaux. La plupart de ses sels, appelés *chlorures*, sont facilement solubles dans l'eau. Parmi les dérivés des métaux ordinaires ne se dissolvent difficilement que les chlorures d'argent et de plomb.

La consommation annuelle de HCl dans le monde se chiffre par des millions de tonnes. Un grand nombre de ses sels trouvent de larges applications pratiques.

Etant donné que le chlore ne réagit pas avec l'*oxygène*, ses composés oxygénés ne peuvent être obtenus que par des procédés indirects. Pour y parvenir, on part de la réaction réversible entre le chlore et l'eau:

$$Cl_2 + H_2O \rightleftarrows HCl + HClO$$

Dans les conditions normales la moitié de chlore dissous dans une solution saturée se trouve à l'état hydrolysé.

Des deux acides qui se forment par hydrolyse du chlore, à savoir l'acide chlorhydrique et l'*acide hypochloreux* HClO, le premier est très fort, alors que le deuxième est très faible ($K = 3 \cdot 10^{-8}$). Cette différence sensible entre la force des deux acides peut être mise à profit pour leur séparation.

Si on agite dans l'eau de la craie $CaCO_3$ finement broyée et qu'on fait traverser la suspension par un courant de chlore, l'acide chlorhydrique réagit avec la craie:

$$CaCO_3 + 2HCl = CaCl_2 + CO_2 \uparrow + H_2O$$

tandis que l'acide hypochloreux s'accumule dans la solution. En distillant le mélange réactionnel, on obtient dans le récepteur une solution diluée de HClO.

Composé instable, HClO se décompose lentement même en solution de ce genre. Les sels de l'acide hypochloreux s'appellent *hypochlorites*. HClO lui-même et ses sels sont des *oxydants puissants*.

Le procédé de préparation des hypochlorites repose sur la mise en œuvre de la réaction réversible, indiquée plus haut, entre le chlore et l'eau. Les deux corps du membre droit de l'équation

(HCl et HClO) donnant en solution des ions H˙ et les deux produits de départ Cl_2 et H_2O n'en formant pratiquement pas, on peut déplacer l'équilibre à droite en provoquant l'entrée en combinaison des ions H˙.

On y parvient plus simplement en ajoutant un alcali au mélange réactionnel. Etant donné qu'au fur et à mesure de leur apparition, les ions H˙ se combineront aux ions OH′ en donnant des molécules non dissociées d'eau, l'équilibre se déplacera à droite. En utilisant par exemple NaOH, on obtiendra:

$$Cl_2 + H_2O \rightleftarrows HClO + HCl$$

$$HClO + HCl + 2NaOH \rightarrow NaClO + NaCl + 2H_2O$$

ou au total:

$$Cl_2 + 2NaOH = NaClO + NaCl + H_2O$$

La réaction du chlore avec une solution alcaline donnera, par conséquent, un mélange de sels des acides hypochloreux et chlorhydrique. La solution résultante (dite *eau de Javel*) est un oxydant actif et s'emploie largement pour le blanchiment des tissus et du papier.

Par réaction du chlore sur une base moins onéreuse $Ca(OH)_2$ il se forme du *chlorure de chaux*. Cette réaction peut s'écrire d'une façon approchée comme suit:

$$Cl_2 + Ca(OH)_2 = Ca\begin{matrix} \diagup Cl \\ \diagdown ClO \end{matrix} + H_2O$$

On voit que le chlorure de chaux est un sel mixte des acides chlorhydrique et hypochloreux.

Le chlorure de chaux (qui s'appelle encore *poudre de blanchiment*) est une poudre blanche aux propriétés oxydantes puissantes. Il s'emploie pour le blanchiment, la désinfection et le dégazage (c'est-à-dire la désactivation des gaz de combat).

A l'air le chlorure de chaux se décompose graduellement. Ce processus se déroule d'après l'équation

$$2CaCl(ClO) + CO_2 = CaCl_2 + CaCO_3 + Cl_2O$$

En faisant agir l'acide chlorhydrique sur le chlorure de chaux, on provoque la libération de chlore:

$$Ca(Cl)ClO + 2HCl = CaCl_2 + H_2O + Cl_2$$

Le chlorure de chaux commercial de bonne qualité correspond approximativement à la composition $3Ca(Cl)ClO \cdot Ca(OH)_2 \cdot xH_2O$. Sa teneur en chlore actif (libérable sous l'action de l'acide chlorhydrique) est égale à 35 % massiques.

L'acide hypochloreux libre subit en solution trois types de transformations différentes qui se réalisent indépendamment les unes des autres et se nomment pour cette raison *réactions parallèles*:

1) $HClO = HCl + O'$
2) $2HClO = H_2O + Cl_2O$
3) $3HClO = 2HCl + HClO_3$

Tous ces phénomènes peuvent s'effectuer simultanément, mais leurs vitesses relatives dépendent sensiblement des conditions ambiantes. En modifiant ces dernières, on peut s'arranger pour que la transformation se déroule pratiquement à fond dans l'une des directions quelconques.

Sous l'action de la lumière solaire directe la décomposition de l'acide hypochloreux emprunte la première voie. Elle se déroule d'une façon analogue en présence de corps capables d'additionner facilement l'oxygène et de certains catalyseurs (sels de cobalt).

Dans la décomposition suivant le deuxième type on obtient l'*hémioxyde de chlore* Cl_2O. Cette réaction s'effectue en présence de corps déshydratants (par exemple $CaCl_2$).

L'hémioxyde de chlore est un gaz facilement explosif, de couleur brun-jaune (F —121°, Eb +2°). Son odeur ressemble à celle du chlore. Par action de Cl_2O sur l'eau on obtient HClO, ce qui signifie que l'hémioxyde de chlore est l'anhydride hypochloreux.

La décomposition de HClO d'après le troisième type se déclenche facilement, surtout à chaud. Pour cette raison, l'action du chlore sur une solution alcaline chaude s'exprime par l'équation globale

$$3Cl_2 + 6KOH = KClO_3 + 5KCl + 3H_2O$$

Les produits de la réaction sont KCl et le sel potassique de l'*acide chlorique* $HClO_3$. Etant peu soluble dans l'eau froide, ce sel précipite quand on refroidit la solution.

L'acide $HClO_3$ libre n'existe qu'en solution. C'est un *acide fort* (à peu près aussi dissocié que HCl et HNO_3) et un *oxydant énergique*. L'anhydride correspondant n'est pas connu.

A l'opposé de $HClO_3$ libre, les propriétés oxydantes de ses sels (appelés *chlorates*) en solutions ne sont pas marquées. La plupart des chlorates sont incolores (comme d'ailleurs $HClO_3$ lui-même), facilement solubles dans l'eau. Ils se distinguent par une toxicité élevée.

Quand on chauffe jusqu'à 60° un mélange humidifié de $KClO_3$ et d'acide oxalique $H_2C_2O_4$, il se forme d'après la réaction

$$2KClO_3 + H_2C_2O_4 = K_2CO_3 + CO_2\uparrow + H_2O + 2ClO_2\uparrow$$

le *dioxyde de chlore*, de couleur jaune verdâtre (F —59°, Eb +10°). ClO_2 libre est un corps instable et peut se décomposer d'une manière explosive. Il se dissout facilement dans l'eau.

La réaction de ClO_2 avec une solution alcaline s'accompagne de la formation des sels de deux acides, chlorique et *chloreux*:

$$2ClO_2 + 2KOH = KClO_3 + KClO_2 + H_2O$$

On peut obtenir l'acide chloreux séparément de l'acide chlorique d'après les réactions suivantes:

$$BaO_2 + 2ClO_2 = Ba(ClO_2)_2 + O_2$$

$$Ba(ClO_2)_2 + H_2SO_4 = BaSO_4 \downarrow + 2HClO_2$$

L'acide chloreux peu stable ($K = 5 \cdot 10^{-3}$) n'est connu qu'en solutions diluées et se décompose spontanément lors de la conservation de ces dernières. Ses sels (les *chlorites*) sont, en général, incolores et bien solubles dans l'eau. A l'opposé des hypochlorites, ils manifestent des propriétés oxydantes nettement marquées (seulement en milieu acide). Les produits contenant $NaClO_2$ trouvent emploi dans les industries textiles (pour le blanchiment des tissus).

Chauffé vers 400°, $KClO_3$ commence à se décomposer, sa désintégration pouvant suivre deux voies:

$$4KClO_3 = 4KCl + 6O_2 \quad \text{ou} \quad 4KClO_3 = 3KClO_4 + KCl$$

La réaction se déroule de préférence suivant le premier type en présence d'un catalyseur (MnO_2, etc.) ou suivant le deuxième en son absence. Le *perchlorate de potassium* qui se forme pendant la décomposition du deuxième type est très peu soluble dans l'eau et pour cette raison se sépare facilement du chlorure de potassium.

Dans l'industrie on obtient le perchlorate de potassium $KClO_4$ par électrolyse d'une solution de $KClO_3$:

$$H_2O + KClO_3 = H_2 \uparrow \text{(cathode)} + KClO_4 \text{ (anode)}$$

Sa décomposition thermique d'après l'équation

$$KClO_4 = KCl + 2O_2$$

ne se déclenche qu'au-dessus de 600°.

En traitant le perchlorate de potassium par l'acide sulfurique concentré, on peut obtenir l'*acide perchlorique* $HClO_4$ libre qui est un liquide incolore, fumant à l'air. Etant donné que $HClO_4$ est volatil et distille sous pression réduite sans se décomposer, il est facile de l'isoler du mélange réactionnel:

$$KClO_4 + H_2SO_4 \rightleftarrows KHSO_4 + HClO_4$$

$HClO_4$ anhydre (F —112°, Eb +39°) est instable et peut détonner même au cours du magasinage. En général, l'acide commercial à 72% est tout à fait stable. $HClO_4$ en tant qu'*oxydant* est beaucoup moins actif que $HClO_3$ et en solutions diluées ne mani-

feste pratiquement pas de propriétés oxydantes. Par contre, ses propriétés *acides* sont exprimées très nettement: c'est *le plus fort de tous les acides connus.*

Les sels de $HClO_4$ sont, en règle générale, bien solubles dans l'eau. La plupart d'eux se dissolvent même dans les solvants organiques (l'alcool, etc.). Tout comme l'acide, la majorité des perchlorates sont incolores.

Par chauffage modéré sous pression réduite, les mélanges d'acide perchlorique anhydre et d'anhydride phosphorique P_2O_5 distillent un liquide huileux et incolore. C'est l'*anhydride perchlorique* qui se forme d'après la réaction

$$2HClO_4 + P_2O_5 = 2HPO_3 + Cl_2O_7$$

La constitution de la molécule de l'anhydride perchlorique (F −91°, Eb +82°) répond à la formule $O_3Cl{-}O{-}ClO_3$. Par choc ou à température élevée la décomposition de Cl_2O_7 est explosive. En réagissant avec l'eau, il forme lentement l'acide perchlorique.

Bien que nous ayons déjà indiqué plus haut les noms des acides oxygénés du chlore et de leurs sels, il est utile de les confronter en considérant également l'acide instable $HClO_2$.

Acide	Formule	Sels
Hypochloreux	$HClO$	Hypochlorites
Chloreux	$HClO_2$	Chlorites
Chlorique	$HClO_3$	Chlorates
Perchlorique	$HClO_4$	Perchlorates

Les formules développées des quatre acides sont indiquées ci-après:

$$H{-}O{-}Cl \qquad H{-}O{-}Cl{=}O \qquad H{-}O{-}Cl\begin{matrix}{\nearrow}O\\ {\searrow}O\end{matrix}$$

$$H{-}O{-}\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{\underset{\underset{\displaystyle O}{\|}}{Cl}}{=}O$$

D'après ces formules, la valence du chlore dans les acides considérés prend les valeurs suivantes: +1, +3, +5, +7.

Si on compare les acides oxygénés du chlore au point de vue de leurs propriétés essentielles, acidité et activité oxydative, on obtient le schéma suivant:

renforcement des propriétés acides
⟶
$HClO$ $HClO_2$ $HClO_3$ $HClO_4$
⟵
augmentation de l'activité oxydative

L'acidité varie, par conséquent, en sens opposé de l'activité oxydative. Cette dernière est d'autant plus forte que l'acide est moins stable. En effet, les acides hypochloreux et chloreux ne sont plus ou moins stables qu'en solutions diluées. On peut porter la concentration de l'acide chlorique à 40 %, alors que l'acide perchlorique est connu à l'état anhydre. Les trois premiers acides se décomposent graduellement en solutions, tandis que l'acide perchlorique peut se conserver indéfiniment. Les sels correspondants sont beaucoup plus stables que les acides libres, mais leur stabilité relative est à peu près la même que celle de ces derniers.

§ 3. Adsorption. Dès la fin du XVIII[e] siècle on savait que des corps solides possédaient la capacité d'absorber en surface les gaz, les vapeurs et les corps dissous. Ce phénomène s'appelle *adsorption*. Le plus souvent c'est à l'adsorption de la vapeur d'eau plus ou moins retenue à la surface des objets mis en contact avec l'air que l'on a affaire. Cette eau adsorbée, dite *hygroscopique*, influe sensiblement sur certaines propriétés des corps adsorbants. Aussi faut-il en tenir compte dans de nombreux procédés industriels.

L'un des corps à pouvoir d'adsorption élevé est le charbon de bois. Traité par la vapeur d'eau surchauffée, à haute température, le charbon accroît fortement son pouvoir adsorbant. Ce charbon, dit *actif* ou *activé*, est devenu le constituant essentiel du masque à gaz, appareil de protection des voies respiratoires contre les gaz de combat. En traversant la cartouche du masque à gaz, les corps nocifs sont retenus à la surface du charbon, et de cette manière les voies respiratoires reçoivent l'air débarrassé des produits toxiques.

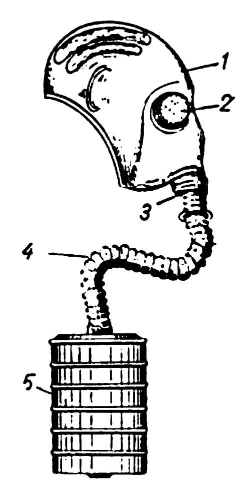


Fig. 93. Schéma d'un masque à gaz

La fig. 93 illustre un des masques à gaz modernes: *1* — masque de caoutchouc dont on revêt la face; *2* — lunettes; *3* — soupape d'expiration; *4* — flexible en caoutchouc revêtu de tricot; *5* — cartouche adsorbante (placée pen-

dant l'utilisation du masque à gaz dans une sacoche spéciale). Outre le charbon, la masse adsorbante de la cartouche contient certains additifs qui lient chimiquement les produits toxiques, ainsi qu'un joint spécial qui sert à attirer les particules des fumées toxiques qui ne sont pas adsorbées par le charbon.

On pourrait expliquer la nature du pouvoir adsorbant en se référant à la fig. 94. Les différentes particules de chaque corps solide (atomes, molécules ou ions) sont disposées dans un certain ordre. Une particule située à l'intérieur du corps se trouve dans des conditions différentes de celles d'une particule disposée à sa surface. En effet, la particule *A* est entourée uniformément de tous les côtés

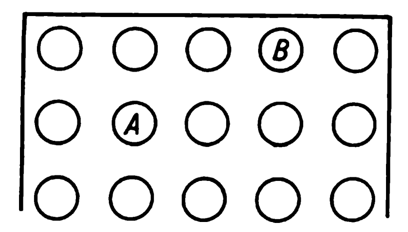


Fig. 94. Origine d'un champ adsorptionnel

d'autres particules. Son champ de forces extérieur est donc *compensé uniformément de tous les côtés* par les champs analogues des particules voisines. Quant à la particule *B*, son champ du côté extérieur *n'est pas compensé*. Pour cette raison, il reste à la surface un champ de forces libre qui influe sur le corps solide attirant les particules d'autres substances contenues dans le gaz ou dans la solution avec lesquels il est mis en contact.

L'intensité du champ de forces d'adsorption et ses caractéristiques sont définies par la nature de l'*adsorbant* considéré et la disposition des particules à sa surface. En outre, la capacité d'adsorption dépend de la grandeur de l'aire. On conçoit donc que divers adsorbants puissent différer très sensiblement les uns des autres par leur pouvoir adsorbant au point de vue qualitatif et quantitatif.

Parfois, l'adsorption peut être suivie de dissolution du corps adsorbé dans l'adsorbant : il peut y avoir transfert du corps adsorbé de la surface à l'intérieur de l'adsorbant (phénomène *d'absorption*). C'est probablement ainsi que se déroule l'absorption de l'hydrogène par le palladium métallique. Le processus considéré de l'adsorption et de l'absorption dans son ensemble a reçu le nom de *sorption*, tandis que la libération du corps retenu dans le milieu ambiant s'appelle *désorption*.

Un cas particulier de l'adsorption à partir des solutions est la rétention superficielle de certains ions, de préférence à d'autres, appartenant à un sédiment à structure ionique. Dans ce cas, une règle générale est observée : *on constate l'adsorption préférentielle des ions qui forment un corps difficilement soluble (ou peu dissocié) avec un ion à charge de signe contraire du précipité même.*

On rencontre surtout la rétention en surface du précipité des ions qui entrent dans sa propre composition. Si, par exemple, on précipite $AgNO_3$ par un excès de solution de HCl, le précipité de AgCl adsorbe principalement les ions Cl'. Par contre, lors de la précipitation de HCl par un excès de $AgNO_3$, on constate l'adsorption préférentielle des ions $Ag^{\cdot}$ par AgCl.

L'importance pratique des phénomènes d'adsorption est considérable. Les masques à gaz de différents modèles sont largement employés dans des nombreuses industries insalubres. L'adsorption est utilisée dans le raffinage du sucre, dans les industries du pétrole (pour le désessenciement du gaz naturel), pour la teinture des étoffes, dans la tannerie, etc.

L'adsorption joue un rôle essentiel dans la marche de nombreuses réactions catalytiques ainsi que dans la chimie des solutions colloïdales. C'est sur l'adsorption que reposent également certains procédés de chimie analytique. Ainsi, la meilleure réaction pour la découverte de l'iode libre, celle qui donne une coloration bleue à l'empois d'amidon, est due à la formation d'un composé d'adsorption. A l'heure actuelle, la séparation chromatographique des corps fondée sur les différences de rétention par l'adsorbant de certains constituants du mélange initial, a acquis une grande importance.

§ 4. **Sous-groupe du brome.** Parmi les éléments qui se classent dans ce sous-groupe, le numéro 85, *astate* (At), n'existe pas dans l'écorce terrestre, il a été obtenu artificiellement. Etant donné que l'on n'a étudié ce corps que sur des quantités infimes, ses propriétés restent presque inconnues.

L'abondance du *brome* dans l'écorce terrestre se chiffre par $3 \cdot 10^{-5}$ %, celle de l'*iode* étant de $4 \cdot 10^{-6}$ %. Au point de vue de leur dissémination dans la nature, les deux éléments ressemblent au chlore, toutefois, ils ne forment pas d'amas.

Les principales sources pour la production industrielle du brome sont les eaux de certains lacs salés (0,01-0,5 % de Br), ainsi que les eaux de mer (en moyenne 0,007 % de Br). On extrait aussi le brome à partir de ses composés dont de faibles quantités sont disséminées dans les gisements naturels de sels potassiques, ainsi que dans certaines eaux des puits forés des gisements pétrolifères (0,01-0,1 % de Br).

Pour l'obtention industrielle de l'iode ce sont justement les eaux des puits de forage qui présentent le plus d'intérêt. Elles renferment en moyenne 0,003 % de I. On le trouve également dans les algues marines dont les cendres contiennent jusqu'à 0,5 % de I.

Pour obtenir le brome et l'iode à l'état libre, on les déplace de leurs sels par le chlore:

$$MgBr_2 + Cl_2 = MgCl_2 + Br_2$$

$$2KI + Cl_2 = 2KCl + I_2$$

Le brome se dégage au cours de cette réaction sous forme d'un liquide brun-rouge, alors que l'iode s'obtient à l'état solide. La production mondiale annuelle du brome atteint plusieurs dizaines de milliers de tonnes, celle de l'iode se chiffre par quelques milliers de tonnes.

Au point de vue de leurs propriétés physiques le brome et l'iode se classent dans la même série que le chlore et le fluor (ainsi qu'on le voit d'après le tableau où l'on a également inclus l'hydrogène).

Formule chimique	Masse moléculaire (approchée)	Dans les conditions normales		Point de fusion (°C)	Point d'ébullition (°C)
		Etat	Couleur		
H_2	2	gaz	incolore	—259	—253
F_2	38	gaz	presque incolore	—218	—187
Cl_2	71	gaz	jaune verdâtre	—101	—34
Br_2	160	liquide	brun-rouge	—6	59
I_2	254	solide	noir violacé	113	184

La stabilité des molécules des éléments considérés varie, elle aussi, d'une façon assez régulière: leur énergie de dissociation est, en général (excepté F), d'autant plus grande que la distance entre noyaux est plus faible:

Molécule	H_2	F_2	Cl_2	Br_2	I_2
Distance entre noyaux (Å)	0,74	1,44	1,98	2,28	2,66
Energie de dissociation (kcal/mole)	104	38	58	46	36

La densité relative du brome est égale à 3,1, celle de l'iode à 4,9. La tension de vapeur de l'iode solide étant très élevée, il se sublime, généralement, par chauffage. On se sert de la sublimation pour purifier l'iode brut. Les vapeurs de brome et d'iode ont une odeur âcre. Par son action sur les organismes le brome est très apparenté au chlore. Son emploi principal réside dans la fabrication des additifs spéciaux pour l'amélioration des essences. L'iode s'emploie pour stériliser les plaies sous forme de solution à 5 % dans l'alcool (dite teinture d'iode). Les combinaisons des deux halogènes lourds ont une grande importance dans la photographie et la médecine, etc.

Le brome se dissout dans l'eau à raison de 35 g par litre. La solubilité de l'iode est de 0,3 g par litre. Ces deux halogènes (ainsi que l'astate) se dissolvent beaucoup mieux dans les solvants organiques que dans l'eau.

Au contact d'une solution aqueuse d'un halogène avec un solvant organique (non miscible à l'eau) l'halogène se répartit entre ce solvant et l'eau dans des rapports strictement déterminés. Si on prend, par exemple, le brome et le sulfure de carbone (CS_2), le rapport entre la concentration du brome dans le sulfure de carbone et sa concentration dans la phase aqueuse pour de différentes quantités totales de brome dissous restera constant et égal à 80. C'est dans cette constance du *rapport des concentrations* (plus exactement du *rapport des « activités »*) que consiste la *loi dite de la distribution*. Le rapport des concentrations trouvées (égal à 80 dans le cas considéré) s'appelle *coefficient de partage*. Sa valeur (à température constante) est caractéristique du système donné: solvant *A* — soluté (partagé) — solvant *B*. La distribution du soluté entre deux solvants présente un très grand intérêt industriel, car elle permet d'extraire sélectivement un corps dissous à partir d'un mélange de plusieurs constituants.

Au point de vue de leur fonction chimique la plus caractéristique le brome et l'iode sont des *éléments non métalliques monovalents*. Ainsi qu'on a indiqué plus haut (§ 1), l'activité chimique d'un élément non métallique monovalent peut être partiellement évaluée par son affinité électronique, c'est-à-dire par l'énergie libérée lorsqu'un électron en excédent vient se fixer à l'atome neutre correspondant. Il est évident que pour détacher un électron d'un ion négatif, il faut dépenser la même quantité d'énergie. Nous indiquons ci-après les rayons des ions halogène Hal^- et les valeurs correspondantes de leur affinité électronique:

Halogènes	F	Cl	Br	I
Rayon ionique (Å)	1,33	1,81	1,96	2,20
Affinité électronique (kcal)	92	85	77	72

A l'exclusion du fluor, on observe la règle à laquelle on pouvait s'attendre: plus l'électron arraché se trouve loin du noyau, plus la force qui le retient est importante, et l'affinité électronique de l'atome neutre considéré est d'autant moindre.

Etant donné la baisse de l'activité de caractère non métallique dans la suite F—Cl—Br—I, chaque halogène de cette suite est capable de déplacer de leurs combinaisons tous les autres disposés à droite de lui. Nous avons déjà noté plus haut le déplacement du chlore par le fluor (§ 2). De même le brome est chassé de ses combinaisons par le chlore, tandis que l'iode est déplacé par le brome.

Le brome et l'iode sont des éléments non métalliques extrêmement actifs. Ils sont capables de réagir avec de nombreux métaux et certains éléments de caractère non métallique (par exemple avec le phosphore) dès les températures ordinaires. Par son activité le brome ne le cède pas trop au chlore, alors que l'iode s'en distingue beaucoup plus sensiblement.

Les combinaisons connues de brome, d'iode et d'autres halogènes entre eux sont comparées dans le tableau (voir pp. 212-213). Toutes ces combinaisons se forment par interaction directe des éléments et sont des corps instables.

Composition	ClF	ClF_3	BrF	BrF_3	BrF_5
Etat	gaz	gaz	liq.	liq.	liq.
Couleur	incolore	incolore	rouge	incolore	incolore
Point de fusion (°C)	—154	—83	—33	+9	—61
Point d'ébullition (°C)	—101	+11	+23	+123	+41

L'interaction du brome avec l'hydrogène n'intervient qu'à chaud, alors que son interaction avec l'iode ne va d'ailleurs incomplètement qu'en cas d'un chauffage plus fort (étant donné la réaction inverse, c'est-à-dire la décomposition de l'iodure d'hydrogène, appelé aussi acide iodhydrique, qui commence à se dérouler). En pratique, les deux halogénures d'hydrogène ne trouvent pas d'applications. On les obtient en décomposant par l'eau les combinaisons halogénées correspondantes du phosphore:

$$PHal_3 + 3H_2O = H_3PO_3 + 3HHal \uparrow$$

La réaction se déclenche aisément dès la température ordinaire.

Tout comme le chlorure d'hydrogène, HBr et HI sont des gaz incolores fumant fortement à l'air, très solubles dans l'eau. Certaines de leurs propriétés sont comparées aux propriétés de HF et de HCl au tableau ci-après et sur la fig. 95. Cette dernière illustre également les rayons des ions Hal^- qui caractérisent approximativement les dimensions des molécules d'halogénures d'hydrogène correspondants.

Halogénure d'hydrogène	Chaleur de formation à partir des éléments kcal/mole	Longueur du dipôle moléculaire Å	Distance entre noyaux Å	Pourcentage de caractère ionique de la liaison H – Hal (1-liaison ionique, 0-liaison covalente)	Point de fusion (°C)	Point d'ébullition (°C)	Taux de dissociation en solution 0,1 N (%)
HF	64	0,41	0,92	0,45	—83	+20	8,0
HCl	22	0,22	1,28	0,17	—112	—84	92,6
HBr	8	0,17	1,41	0,12	—88	—67	93,5
HI	—6	0,08	1,62	0,05	—51	—35	95,0

IF_5	IF_7	BrCl	ICl	ICl_3	IBr
liq. incolore	gaz incolore	gaz jaune	solide rouge	solide jaune	solide violet
+10	+6 (pression)	−66	+27	+101 (pression)	+42
+98	+5	+5	+97 (décomposition)	+64 (décomposition)	+59 (décomposition)

Dans la suite HI—HBr—HCl (fig. 95) les propriétés varient d'une façon très régulière, tandis qu'en passant à HF, on dénote une modification de propriétés plus ou moins rapide, parfois même en sens inverse de l'allure générale. Ce fait est dû à l'association violente du fluorure d'hydrogène qui ne s'observe pas chez ses analogues.

Par leurs propriétés chimiques HBr et HI sont très voisins de HCl. Tout comme ce dernier, à l'état anhydre ils ne réagissent pas avec la plupart des métaux. En solutions aqueuses ils forment le *bromure d'hydrogène* et l'*iodure d'hydrogène* (*acides bromhydrique* et *iodhydrique*) très forts. Les sels du premier acide se nomment *bromures*, les sels du deuxième *iodures* (les dérivés des halogénures d'hydrogène portent le nom d'*halogénures*). La solubilité des bromures et des iodures dans la plupart des cas est proche de celle des chlorures correspondants. La présence en solution sous forme d'ion monovalent négatif est également caractéristique de l'astate.

On observe aussi une différence importante entre HI, HBr et HCl dans leur comportement vis-à-vis des oxydants. L'oxygène moléculaire oxyde graduellement l'iodure d'hydrogène dès la température ordinaire (cette réaction est très accélérée sous l'action de la lumière) :

$$O_2 + 4HI = 2H_2O + 2I_2$$

Le bromure d'hydrogène réagit avec O_2 beaucoup plus lentement, tandis que le chlorure d'hydrogène ne s'oxyde pas du tout. Etant donné que le chlorure d'hydrogène est capable de s'oxyder sous l'action de MnO_2, etc., on déduit donc que tous les halogénures d'hydrogène (excepté HF) peuvent servir de corps désoxygénants, c'est-à-dire de *réducteurs*, le plus actif à ce point de vue étant HI. L'oxydabilité facile en solutions est également caractéristique des dérivés de l'astate qui possède une seule valence négative.

L'iode libre qui se dégage lors de l'oxydation partielle de l'iodure d'hydrogène ne précipite pas, restant dissous par suite de son interaction avec un excédent d'ions I' d'après le schéma:

$$I' + I_2 \rightleftarrows I_3'$$

La formation de l'ion I_3' ne s'accompagne pas d'un transfert d'électrons, mais est due à l'attraction de la molécule I_2 vers l'ion I' (de la

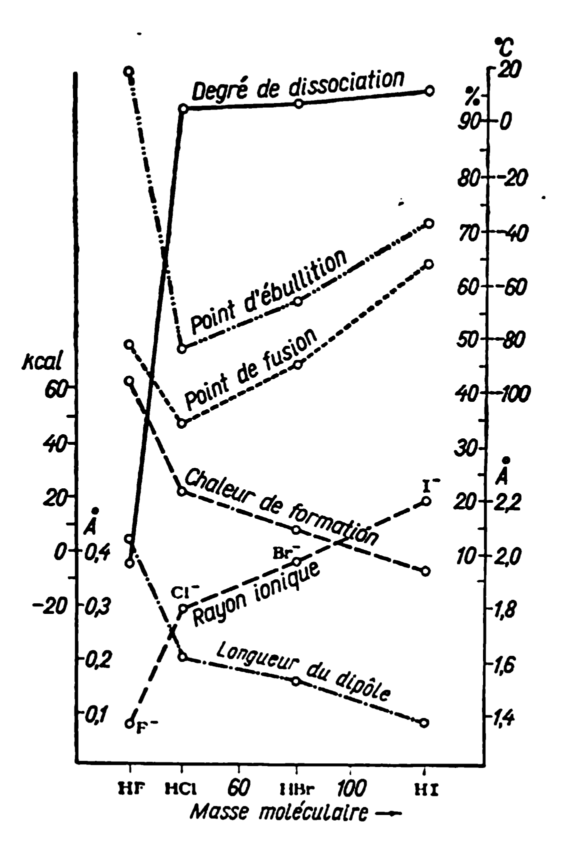


Fig. 95. Propriétés des halogénures d'hydrogène

même manière que cet ion attire des molécules d'eau). Il en résulte une bonne solubilité de l'iode dans des solutions aqueuses d'iodures (par exemple l'iodure de potassium). Certains corps qui contiennent des ions I_x^-, c'est-à-dire des *polyiodures*, sont connus à l'état solide. On pourrait citer à titre d'exemple l'hydrate cristallisé $KI_3 \cdot H_2O$.

En considérant les combinaisons *oxygénées* du brome et de l'iode, comme dans le cas du chlore, on part de la réaction réversible

$$Hal_2 + H_2O \rightleftarrows HHal + HHalO$$

dont l'équilibre se déplace toujours à gauche quand on passe du chlore au brome et ensuite à l'iode.

Les *acides hypobromeux* HBrO et *hypoïodeux* HIO sont des combinaisons *instables* et agissent en qualité d'*oxydants forts*. Dans la suite HClO—HBrO—HIO la stabilité et l'activité oxydative vont en diminuant.

Le caractère *acide* des combinaisons de HHalO s'affaiblit dans le même sens. L'acide hypobromeux est très faible, l'acide hypoïodeux présente des propriétés *amphotères*. Les deux acides ne sont connus qu'en solutions diluées.

On ne peut distiller les solutions de HBrO ($K = 2 \cdot 10^{-9}$) que sous pression extrêmement réduite, alors que dans la préparation de HIO la distillation ne peut être utilisée du tout. La constante de dissociation de l'acide hypoïodeux ($K = 2 \cdot 10^{-11}$) du type acide est même inférieure à celle du type basique ($3 \cdot 10^{-10}$).

Outre la dissociation oxydative, HBrO et HIO sont caractérisés par les réactions se déroulant d'après le schéma:

$$3HHalO = 2HHal + HHalO_3$$

qui conduisent à la formation respective de l'*acide bromique* $HBrO_3$ ou de l'*acide iodique* HIO_3. Parmi ces acides le premier, tout comme $HClO_3$, n'est connu qu'en solutions, alors que le deuxième peut être isolé sous forme de cristaux facilement solubles. Les deux acides sont incolores.

L'acide bromique ressemble par ses propriétés à l'acide chlorique, les propriétés acides et oxydantes de l'acide iodique sont beaucoup plus faibles. Dans la suite $HClO_3$—$HBrO_3$—HIO_3 la solubilité des sels va généralement en décroissant. Pareils aux chlorates, les *bromates* et les *iodates* ne s'oxydent pas en milieux alcalin et neutre.

L'anhydride correspondant à $HBrO_3$ est inconnu. Chauffé vers 230°, HIO_3 forme une poudre blanche d'*anhydride iodique* I_2O_5 qui redonne l'acide iodique en présence de l'eau. Au-dessus de 275° il se dissocie en iode et en oxygène.

L'acide iodique se forme notamment par action du chlore sur de l'iode agité dans l'eau:

$$I_2 + 5Cl_2 + 6H_2O = 2HIO_3 + 10HCl$$

Pour cette raison, quand on ajoute un excès d'eau de chlore à la solution d'un iodure, la coloration d'iode, apparaissant au début,

disparaît ensuite. Pour obtenir HIO_3 on se sert généralement de la réaction entre l'iode et l'acide nitrique concentré:

$$I_2 + 10HNO_3 = 2HIO_3 + 10NO_2 + 4H_2O$$

Les combinaisons du brome analogues à $HClO_4$ et à Cl_2O_7 sont inconnues. Par contre, l'*acide periodique* HIO_4 ainsi qu'un grand nombre de ses sels (*periodates*) ont été bien étudiés. En général, ils sont difficilement solubles dans l'eau. L'acide lui-même peut être obtenu par électrolyse d'une solution de HIO_3:

$$H_2O + HIO_3 = H_2 \uparrow (\text{cathode}) + HIO_4 (\text{anode})$$

Cet acide se sépare sous forme de cristaux incolores de composition $HIO_4 \cdot 2H_2O$ (acide diperiodique). Les propriétés acides de HIO_4 sont beaucoup plus faibles que celles de $HClO_4$, tandis que l'activité oxydative est beaucoup plus apparente. L'anhydride correspondant n'est pas connu. Chauffé, HIO_4 se décompose suivant la réaction

$$2HIO_4 = H_2O + I_2O_5 + O_2$$

En tant qu'acide, HIO_4 ($K = 2 \cdot 10^{-2}$) est plus faible que l'acide iodique ($K = 2 \cdot 10^{-1}$). Par contre, comme oxydant il est plus actif que HIO_3 (toutefois, moins que HIO.) Dans l'hydrate cristallisé $HIO_4 \cdot 2H_2O$ les atomes d'hydrogène de l'eau peuvent être substitués par un métal, pour cette raison on a obtenu des sels comme Ag_5IO_6 et $Ba_5(IO_6)_2$. Cela montre que l'hydrate considéré est, en réalité, un pentacide dit acide *paraperiodique* ou *orthoperiodique* H_5IO_6.

Ainsi, l'analogie entre le brome, l'iode et le chlore dans leurs composés oxygénés est exprimée d'une façon moins complète que dans leurs composés hydrogénés. La ressemblance se borne principalement aux acides des types HHalO et $HHalO_3$ ainsi qu'à leurs sels. Quant aux composés oxygénés de l'astate, on sait seulement qu'ils existent, l'état d'oxydation le plus élevé correspondant à l'ion AtO_3', c'est-à-dire à la valence +5.

§ 5. Réactions d'oxydation et de réduction. Toutes les réactions de la chimie minérale peuvent être divisées en deux groupes: a) celles qui se déroulent *sans changement* de valence des corps réagissants et b) celles qui s'accompagnent d'un *changement* de valence. On classe dans le premier groupe les différents cas de double échange dont les équations sont généralement très simples. On classe dans le deuxième les réactions de déplacement et nombre de phénomènes chimiques parfois très complexes. Pour établir d'une façon correcte et rapide leurs équations, il faut apprendre une méthode spécialement mise au point.

Les réactions du second groupe s'appellent réactions d'*oxydation* et de *réduction* * ou en bref (mais pas très exactement) réactions d'oxydation. Au début, on entendait par oxydation uniquement la fixation de l'oxygène sur un corps quelconque et par réduction l'enlèvement de l'oxygène. Les notions d'oxydation et de réduction peuvent être généralisées si on tient compte du fait que l'oxygène attire presque toujours les électrons de l'élément qui se combine à lui. Il s'ensuit que l'*oxydation* consiste en une *perte d'électrons* par le corps oxydable. Par contre, dans la réduction ce dernier gagne des électrons. On en déduit qu'une *réduction* consiste en un *gain d'électrons* par le corps réduit.

Pour ce qui va suivre il est sans importance que ces électrons soient complètement transférés d'un atome à un autre (liaison ionique) ou qu'ils soient seulement plus ou moins attirés (liaison covalente). Pour cette raison, en exposant les matières de ce paragraphe, nous allons parler de cession ou de gain d'électrons sans tenir compte du type réel de la liaison chimique. Il s'ensuit que d'une façon générale les réactions d'oxydo-réduction peuvent être définies comme des phénomènes liés au transfert d'électrons de certains atomes à d'autres.

Considérons les combinaisons de chlore suivantes:

$$HCl \quad Cl_2 \quad Cl_2O \quad Cl_2O_7$$

Dans HCl le chlore possède une valence négative. Dans la molécule de Cl_2 aucun atome n'attire les électrons plus qu'un autre; donc, la charge de chacun d'eux est égale à zéro. Dans Cl_2O le chlore est monovalent, mais de valence positive. Dans Cl_2O_7 le chlore a sept valences positives. On peut représenter tout cela schématiquement:

$$\overset{-1}{HCl} \quad \overset{0}{Cl_2} \quad \overset{+1}{Cl_2O} \quad \overset{+7}{Cl_2O_7}$$
$$A \qquad B \qquad C \qquad D$$

Quand le chlore passe de l'état *A* à l'état *D*, on peut dire qu'il cède huit électrons, qu'au passage de *B* à *D* il perd sept électrons et au passage de *C* à *D* six électrons. Par contre, au passage de l'état *D* à *A* chaque atome de chlore gagne huit électrons, au passage de *D* à *B* sept électrons et au passage de *D* à *C* six électrons. Le corps contenant l'élément qui gagne des électrons s'appelle un *oxydant*. Le corps contenant l'élément qui cède des électrons s'appelle un *réducteur*.

---

* On dit aussi d'oxydo-réduction.

Les rapports entre les notions de réducteur et d'oxydant peuvent être illustrés par le schéma:

réducteur $\rightleftarrows$ *électrons* + *oxydant*

Le système d'oxydation et de réduction le plus simple est constitué d'une cellule électrolytique (fig. 96). Dans ce système la cathode cède les électrons aux ions, c'est-à-dire agit en tant que *réducteur*, alors que l'anode prélève les électrons sur les ions, c'est-à-dire agit en tant qu'*oxydant*. Il faut noter que parmi tous les procédés d'oxydo-réduction dont dispose la chimie, l'électrolyse est la plus puissante et la plus universelle.

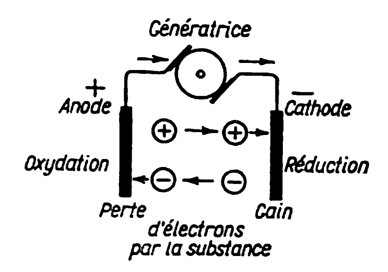


Fig. 96. Oxydation et réduction électrolytiques

Dans les opérations avec les oxydants et les réducteurs on préconise l'utilisation de leurs concentrations *normales*. On entend par solution normale d'un oxydant ou d'un réducteur une solution contenant par litre une valence-gramme d'élément actif (oxygène), c'est-à-dire la partie d'une molécule-gramme correspondant à un électron gagné ou cédé par chacune des molécules. Ainsi, lorsqu'on utilise comme oxydant $HClO_3$ qui se réduit jusqu'à HCl, la valence du chlore varie de +5 à —1, c'est-à-dire qu'un de ses atomes (et, par conséquent, une molécule de $HClO_3$) gagne six électrons. Pour cette raison, une solution normale de $HClO_3$ en tant qu'oxydant contiendra par litre un sixième de molécule-gramme (au contraire, en tant qu'acide, une seule molécule-gramme). Toutes les désignations de concentrations restent les mêmes que pour les solutions normales des acides et des bases (V, § 5).

Pour écrire l'équation d'une réaction d'oxydo-réduction, il faut connaître les formules chimiques des corps qui y participent ainsi que des produits qui en résultent. Nous connaissons les premiers, quant aux seconds, ils peuvent être établis soit en faisant une étude chimique spéciale, soit en partant des propriétés connues des éléments. Etant donné que les phénomènes d'oxydo-réduction se déclenchent dans des solutions aqueuses, il est presque impos-

sible de s'assurer directement si l'eau participe à la réaction ou si, au contraire, elle constitue un produit de la réaction. Aussi ne parvient-on à élucider cette question qu'au cours de l'établissement de l'équation.

On pourrait citer comme exemple élémentaire d'un phénomène d'oxydo-réduction toute réaction de déplacement (V, § 8). Nous considérerons dans ce qui va suivre une réaction un peu plus compliquée d'interaction d'une solution d'acide chlorique avec le phosphore élémentaire.

L'étude des produits de cette réaction montre que ces corps forment H_3PO_4 et HCl. Il s'ensuit que

$$HClO_3 + P \longrightarrow H_3PO_4 + HCl \qquad (I)$$

Après avoir trouvé les charges des éléments qui changent de valence et après les avoir écrites au-dessus de ceux-ci, nous avons

$$\overset{+5}{H}ClO_3 + \overset{0}{P} \longrightarrow H_3\overset{+5}{P}O_4 + H\overset{-1}{Cl} \qquad (II)$$

D'après l'équation (II) on voit que la valence du chlore est passée de +5 à —1. Il en découle que $HClO_3$ est un *oxydant* et qu'une de ses molécules (plus exactement le chlore) gagne au cours de la réaction six électrons. D'autre part, la valence du phosphore est passée de 0 à +5. Il s'ensuit que le phosphore est un *réducteur* et que chacun de ses atomes cède cinq électrons. En notant cela sous les corps respectifs, nous avons

$$\underset{\boxed{6}}{\overset{+5}{HClO_3}} + \underset{\boxed{5}}{\overset{0}{P}} \longrightarrow H_3\overset{+5}{P}O_4 + H\overset{-1}{Cl} \qquad (III)$$

Cependant, toutes les molécules des corps qui entrent en réaction et qui en résultent sont neutres au point de vue électrique. Pour cette raison, le *nombre total d'électrons cédés au cours de la réaction par le réducteur doit être égal au nombre total d'électrons gagnés par l'oxydant.* Nous trouvons ainsi les *principaux coefficients* de l'équation, ceux de l'oxydant et du réducteur:

$$\underset{\boxed{6}}{5HClO_3} + \underset{\boxed{5}}{6P} \longrightarrow H_3PO_4 + HCl \qquad (IV)$$

Vérifions maintenant le nombre d'atomes de chaque élément dans les deux membres de l'équation et choisissons les coefficients respectifs (on commence la vérification par les éléments dont la valence change au cours de la réaction; généralement, on vérifie l'hydrogène et particulièrement l'oxygène en dernier lieu s'ils n'entrent pas dans l'équation à l'état libre). En ramenant à égalité

par les coefficients le nombre d'atomes de Cl et de P dans les deux membres (c'est-à-dire en équilibrant la réaction), nous arrivons à l'expression suivante:

$$5HClO_3 + 6P \longrightarrow 6H_3PO_4 + 5HCl \qquad (V)$$

En vérifiant l'hydrogène, nous voyons que sa quantité dans le membre droit est beaucoup plus grande que dans le membre gauche. Comme on n'a pas introduit d'hydrogène libre dans le système, cela signifie que l'eau a participé à la réaction. Pour cette raison, nous aurons en définitive

$$5HClO_3 + 6P + 9H_2O = 6H_3PO_4 + 5HCl \qquad (VI)$$

En vérifiant l'oxygène, nous nous assurons que l'équation a été équilibrée correctement.

En formulant brièvement ce qui vient d'être considéré, nous arrivons à la suite logique des opérations mentales qu'il faut effectuer pour équilibrer les équations d'oxydo-réduction (parallèlement nous considérons comme un exemple plus compliqué l'interaction entre As_2S_3 et HNO_3):

I. Ecrivons les formules des corps résultants:

$$As_2S_3 + HNO_3 \longrightarrow H_3AsO_4 + H_2SO_4 + NO$$

II. Déterminons les valences des éléments qui changent au cours de la réaction, avant et après celle-ci:

$$\overset{+3}{As_2}\overset{-2}{S_3} + H\overset{+5}{N}O_3 \longrightarrow H_3\overset{+5}{As}O_4 + H_2\overset{+6}{S}O_4 + \overset{+2}{N}O$$

III. Calculons le nombre d'électrons cédés par une molécule de réducteur et gagnés par une molécule d'oxydant:

$$\underset{\boxed{28}}{\underset{2\cdot 2+8\cdot 3}{\overset{+3}{As_2}\overset{-2}{S_3}}} + \underset{\boxed{3}}{H\overset{+5}{N}O_3} \longrightarrow H_3\overset{+5}{As}O_4 + H_2\overset{+6}{S}O_4 + \overset{+2}{N}O$$

IV. Trouvons les *principaux coefficients*, c'est-à-dire ceux de l'oxydant et du réducteur:

$$\underset{\boxed{28}}{3As_2S_3} + \underset{\boxed{3}}{28HNO_3} \longrightarrow H_3AsO_4 + H_2SO_4 + NO$$

V. Vérifions le nombre d'atomes de chaque élément (sans considérer pour le moment l'hydrogène et l'oxygène) dans les produits initiaux et finals de la réaction et mettons-les à égalité en choisissant les coefficients:

$$3As_2S_3 + 28HNO_3 \longrightarrow 6H_3AsO_4 + 9H_2SO_4 + 28NO$$

VI. Vérifions l'hydrogène et trouvons le nombre de molécules de l'eau qui participe à la réaction

$$3As_2S_3 + 28HNO_3 + 4H_2O = 6H_3AsO_4 + 9H_2SO_4 + 28NO$$

VII. Vérifions l'oxygène pour nous assurer que l'équation a été établie d'une façon correcte.

Il va de soi qu'on n'a pas besoin de récrire les réactions plusieurs fois, et toutes les opérations indiquées plus haut se font consécutivement sur une même équation (avec une certaine habitude on arrive à faire cette opération mentalement). Lorsque les coefficients ont été choisis correctement, les nombres d'atomes de chaque élément dans les deux membres de l'équation sont égaux.

Exercices. Equilibrer les équations schématiques suivantes:

1) $Sb_2S_5 + HNO_3 \rightarrow H_3SbO_4 + H_2SO_4 + NO$
2) $FeSO_4 + KClO_3 + H_2SO_4 \rightarrow Fe_2(SO_4)_3 + KCl$
3) $HClO + Br_2 \rightarrow HBrO_3 + HCl$
4) $HClO_3 + HCl \rightarrow Cl_2$

La méthode citée pour équilibrer les équations des réactions d'oxydo-réduction est applicable à la plupart des phénomènes qui peuvent se rencontrer en pratique. Toutefois, dans certains cas spéciaux il faut des explications complémentaires. Nous allons considérer plus bas les cas les plus importants.

A. Si le nombre d'électrons cédés par le réducteur et le nombre d'électrons gagnés par l'oxydant ont un PGCD (*plus grand commun diviseur*), on divise les deux nombres par celui-ci pour trouver les principaux coefficients. Par exemple, pour la réaction

$$HClO_3 + H_2S \rightarrow H_2SO_4 + HCl$$

$$\boxed{6} \quad \boxed{8}$$

les principaux coefficients seront non pas 8 et 6 mais 4 et 3. Par contre, si le nombre d'électrons mis en jeu dans la réaction est impair, la réaction fournit un nombre pair d'atomes et on *double* les principaux coefficients. Ainsi, dans la réaction

$$FeSO_4 + HNO_3 + H_2SO_4 \rightarrow Fe_2(SO_4)_3 + NO$$

$$\boxed{1} \quad \boxed{3}$$

les principaux coefficients seront non pas 3 et 1 mais 6 et 2.

Exercices. Equilibrer les équations schématiques suivantes:

1) $HClO_3 + H_2S \rightarrow H_2SO_4 + HCl$
2) $FeSO_4 + HNO_3 + H_2SO_4 \rightarrow Fe_2(SO_4)_3 + NO$
3) $HClO_4 + SO_2 \rightarrow H_2SO_4 + HCl$
4) $FeCl_3 + HI \rightarrow I_2 + FeCl_2 + HCl$

B. L'oxydant ou le réducteur entrent également *en liaison* avec les produits résultants.

En raisonnant comme nous venons de le faire, nous trouvons que dans la réaction (déjà effectuée aux stades I-IV)

$$3\overset{+2}{Fe}(\overset{+5}{N}O_3)_2 + H\overset{+5}{N}O_3 \longrightarrow \overset{+3}{Fe}(\overset{+5}{N}O_3)_3 + \overset{+2}{N}O$$

$$\boxed{1} \qquad \boxed{3}$$

pour les trois molécules de réducteur, $Fe(NO_3)_2$, il faut dépenser une molécule d'oxydant, HNO_3. Cependant, en confrontant les corps qui entrent dans le membre gauche et le membre droit on voit qu'en outre, lors de la transformation de $Fe(NO_3)_2$ en $Fe(NO_3)_3$, pour chaque molécule de réducteur il faut dépenser une molécule de HNO_3 afin de lier en plus le fer trivalent. Ainsi, on a besoin de la quantité suivante d'acide nitrique: une molécule pour oxydation plus trois molécules pour liaison, c'est-à-dire au total quatre molécules. L'équation prend la forme:

$$3Fe(NO_3)_2 + \underset{\text{pour oxydation}}{HNO_3} + \underset{\text{pour liaison}}{3HNO_3} \longrightarrow Fe(NO_3)_3 + NO$$

et finalement (après les stades V et VI):

$$3Fe(NO_3)_2 + 4HNO_3 = 3Fe(NO_3)_3 + NO + 2H_2O$$

Nous avons le même exemple pour un réducteur dans la réaction suivante:

$$K_2\overset{+6}{Mn}O_4 + 4H\overset{-1}{Cl} \longrightarrow K\overset{-1}{Cl} + \overset{+2}{Mn}\overset{-1}{Cl}_2 + \overset{0}{Cl}_2$$

$$\boxed{4} \qquad \boxed{1}$$

Nous trouvons là encore qu'en plus de 4 molécules de HCl réagissant en tant que réducteur, il faut en avoir 4 molécules pour lier $2K^+$ et Mn^{2+}. Ainsi, l'équation prend la forme:

$$K_2MnO_4 + \underset{\text{pour réduction}}{4HCl} + \underset{\text{pour liaison}}{4HCl} \longrightarrow KCl + MnCl_2 + Cl_2$$

et finalement:

$$K_2MnO_4 + 8HCl = 2KCl + MnCl_2 + 2Cl_2 + 4H_2O$$

Exercices. Equilibrer les équations schématiques suivantes:

1) $CrO_3 + HCl \longrightarrow CrCl_3 + Cl_2$

2) $Cu_2O + HNO_3 \longrightarrow Cu(NO_3)_2 + NO$

3) $Ag + HNO_3 \longrightarrow AgNO_3 + NO$

C. Les deux éléments, celui qui cède et celui qui gagne les électrons, se trouvent dans une même molécule. On classe ici les cas de décomposition de la matière en combinaisons d'un *même élément* présentant simultanément une valence supérieure et une valence inférieure. Pour trouver les coefficients principaux, on considère de tels phénomènes comme se déroulant de droite à gauche.

Exercices. Equilibrer les équations schématiques suivantes:

1) $CuI_2 \rightarrow CuI + I_2$

2) $HNO_2 \rightarrow HNO_3 + NO$

3) $HClO_3 \rightarrow ClO_2 + HClO_4$

D. L'oxydant (ou le réducteur) est une combinaison *peroxydée.* Etant donné que les combinaisons de ce genre sont des dérivés de l'eau oxygénée, elles se conduisent d'une façon analogue à cette dernière (IV, § 5). L'eau oxygénée, elle-même, en se décomposant par oxydation ne libère qu'un atome d'oxygène. Il s'ensuit que sa molécule en tant qu'oxydant est capable de gagner deux électrons. Dans sa décomposition par réduction H_2O_2 dégage deux atomes d'hydrogène, ce qui correspond à la cession possible de deux électrons.

Exercices. Equilibrer les équations schématiques suivantes:

1) $Cr_2(SO_4)_3 + H_2O_2 + KOH \rightarrow K_2CrO_4 + K_2SO_4$

2) $HClO + H_2O_2 \rightarrow HCl + O_2$

Etant donné que la liaison entre des atomes identiques est une liaison intermédiaire, on n'en tient pas compte dans le calcul de la valence électrochimique. Ainsi, dans l'eau oxygénée H — O — O — H l'oxygène, étant essentiellement divalent, présente la valence négative —1.

La non-coïncidence de la valence électrochimique avec la valence générale peut se présenter dans nombre d'autres cas. C'est ainsi qu'en attachant la valence + 1 à l'hydrogène de $H - C \equiv N$ et la valence —3 à l'azote, on obtient pour le carbone (la molécule étant neutre au point de vue électrique) une valence électrochimique égale à + 2.

Notons que le caractère de la répartition intramoléculaire des charges n'influe pas sur les *valeurs des coefficients* de l'équation d'oxydo-réduction. Pour la réaction de la combustion de HCN dans l'oxygène:

$$4HCN + 5O_2 = 2H_2O + 4CO_2 + 2N_2$$

les principaux coefficients 4 et 5 sont calculés sans adopter pour les atomes de la molécule de HCN les valences électrochimiques indiquées plus haut ou d'autres valeurs quelconques (notamment nulles). Il va de soi que pour une répartition de charges quelconque il convient d'assurer la neutralité de l'ensemble de la molécule au point de vue électrique.

Etant donné le faible pourcentage de caractère ionique des liaisons dans les combinaisons organiques, il est assez difficile de trancher quels sont les atomes de la molécule qui sont polarisés positivement ou négativement. Aussi, pour établir les équations des réactions d'oxydation des corps organiques, est-il parfois plus commode de trouver les principaux coefficients non par le calcul direct du nombre d'électrons, mais en déterminant au préalable le nombre d'atomes

d'oxygène indispensable pour transformer la molécule de départ en produits finals de la réaction. En sachant que chaque atome d'oxygène dépensé pour l'oxydation correspond au transfert de deux électrons, il est facile de trouver les principaux coefficients de la réaction.

Problème. Par action de $KMnO_4$ en milieu acide on peut oxyder entièrement le glucose suivant le schéma:

$$C_6H_{12}O_6 \rightarrow 6CO_2 + 6H_2O$$

Calculons le nombre d'atomes d'oxygène dans le glucose et dans les produits de son oxydation. On trouve qu'il y a lieu de dépenser 12 atomes d'oxygène par molécule de glucose. Cela correspond à la cession de 24 électrons, ce qui permet de trouver les principaux coefficients de la réaction

$$5C_6H_{12}O_6 + 24KMnO_4 + 36H_2SO_4 = 12K_2SO_4 + 24MnSO_4 + 30CO_2 + 66H_2O$$

Pour finir, il convient de s'arrêter un peu sur la relation entre les phénomènes d'oxydo-réduction et la *réaction du milieu* dans lequel ils se déroulent. Le plus souvent un oxydant ou un réducteur n'agissent comme tels que dans un milieu déterminé (acide ou alcalin). Le phénomène lui-même se déroule plus ou moins énergiquement selon le degré d'acidité (alcalinité). Parfois, l'influence du caractère du milieu peut être si importante qu'elle modifie le *sens* même du phénomène. La réaction suivante intervient en milieu basique vers la droite et en milieu acide vers la gauche:

$$3I_2 + 3H_2O \underset{\text{en milieu acide}}{\overset{\text{en milieu basique}}{\rightleftarrows}} HIO_3 + 5HI$$

En pratique, pour créer une solution à milieu acide, on se sert le plus souvent de l'acide sulfurique (et plus rarement de HCl et HNO_3 étant donné que le premier est capable de s'oxyder, tandis que le deuxième est, lui-même, un oxydant, aussi dans les deux cas peut-il y avoir des réactions parasites). Pour créer un milieu basique, on emploie d'habitude NaOH ou KOH.

Un corps dont on se sert pour créer un milieu déterminé n'entre pas toujours dans l'équation définitive de la réaction. Considérons les cas suivants d'oxydation par $KMnO_4$ en milieu alcalin:

$$\text{I.}\quad SO_2 + KMnO_4 + KOH \rightarrow K_2SO_4 + MnO_2$$

$$\text{II.}\quad S + KMnO_4 + KOH \rightarrow K_2SO_4 + MnO_2$$

$$\text{III.}\quad H_2S + KMnO_4 + KOH \rightarrow K_2SO_4 + MnO_2$$

Après avoir trouvé les principaux coefficients et avoir ramené à égalité les nombres d'atomes qui changent de valence au cours de la réaction, on a.

$$3SO_2 + 2KMnO_4 + KOH \rightarrow 3K_2SO_4 + 2MnO_2$$

$$S + 2KMnO_4 + KOH \rightarrow K_2SO_4 + 2MnO_2$$

$$3H_2S + 8KMnO_4 + KOH \rightarrow 3K_2SO_4 + 8MnO_2$$

Ce n'est que maintenant qu'il faut aborder la vérification du nombre d'atomes du corps qui crée un milieu déterminé (pour le moment, sans hydrogène ni oxygène). En mettant à égalité les nombres d'atomes de potassium, on obtient

$$3SO_2 + 2KMnO_4 + 4KOH \rightarrow 3K_2SO_4 + 2MnO_2$$
$$S + 2KMnO_4 \rightarrow K_2SO_4 + 2MnO_2$$
$$3H_2S + 8KMnO_4 \rightarrow 3K_2SO_4 + 8MnO_2 + 2KOH$$

Finalement, après avoir ramené à égalité les nombres d'atomes d'hydrogène et d'oxygène, on obtient

$$3SO_2 + 2KMnO_4 + 4KOH = 3K_2SO_4 + 2MnO_2 + 2H_2O$$
$$S + 2KMnO_4 = K_2SO_4 + 2MnO_2$$
$$3H_2S + 8KMnO_4 = 3K_2SO_4 + 8MnO_2 + 2KOH + 2H_2O$$

Ainsi, au point de vue du choix des coefficients une base ou un acide introduits dans le système pour créer un milieu déterminé présentent beaucoup d'analogies avec l'eau: ils peuvent être consommés au cours de la réaction (cas I), ne pas y participer (cas II) ou même être auxiliairement formés comme les produits (cas III).

§ 6. Sous-groupe du manganèse. Parmi les éléments de ce sous-groupe le numéro 43, le *technétium* (Tc), n'existe pas dans l'écorce terrestre. Il a été obtenu artificiellement en quantité infime. On a établi que par ses propriétés chimiques il se rapproche beaucoup plus près du *rhénium* que du *manganèse*. Toutefois, l'étude détaillée de cet élément et de ses combinaisons n'a pas encore été réalisée jusqu'à présent.

Le manganèse appartient aux éléments abondants, sa teneur s'élevant à environ 0,03 % du nombre total d'atomes de l'écorce terrestre. De faibles quantités de Mn sont contenues dans de nombreuses roches. De plus, on rencontre des amas de ses composés oxygénés, principalement sous forme de $MnO_2 \cdot xH_2O$ dit *pyrolusite*. L'extraction mondiale des minerais manganifères se monte à environ 5 millions de tonnes par an.

On peut obtenir le manganèse à l'état pur par électrolyse des solutions de ses sels. Toutefois, 90 % de toute la production de Mn sont utilisés pour la fabrication de divers alliages à base de fer. Pour cette raison, on élabore à partir des minerais de Mn son alliage de fer à haute teneur de manganèse dit *ferromanganèse* (60 à 90 % de Mn). On s'en sert ensuite pour introduire le manganèse dans d'autres alliages. On prépare le ferromanganèse à partir d'un mélange de minerais de manganèse et de fer au four électrique, le manganèse étant réduit par le carbone:

$$MnO_2 + 2C + 70 \text{ kcal} = 2CO + Mn$$

La teneur de l'écorce terrestre en rhénium est extrêmement faible ($9 \cdot 10^{-9}$ %). Cet élément est très disséminé : même les minerais les plus riches en rhénium (les molybdénites) n'en renferment que 0,002 % en poids. Le rhénium et ses dérivés ne trouvent pas jusqu'ici d'applications tant soit peu étendues.

Pour préparer le rhénium métallique, on chauffe au maximum le perrhénate d'ammonium dans un courant d'hydrogène :

$$2NH_4ReO_4 + 4H_2 = 8H_2O + N_2 + 2Re$$

La production annuelle du rhénium et de ses dérivés dans le monde se chiffre par quelques centaines de kilogrammes.

Le manganèse et le rhénium sont des métaux gris sous forme de poudres ou blancs à l'état compact. Par leur aspect extérieur ils ressemblent au fer (manganèse) ou au platine (rhénium). Leurs principales constantes sont indiquées plus bas :

Elément	Densité relative	Point de fusion (°C)	Point d'ébullition (°C)
Mn	7,4	1 250	2 150
Re	20,9	3 170	5 440

Les propriétés mécaniques des deux métaux dépendent sensiblement du mode de leur séparation et de leur traitement préalable.

La conductivité électrique du rhénium est environ quatre fois plus faible que celle du tungstène. Ce métal se prête parfaitement à la fabrication des filaments de lampes électriques qui sont plus robustes et durent plus longtemps que les filaments de tungstène ordinaires.

A l'air le manganèse métallique à l'état compact se couvre d'une pellicule extra-fine d'oxyde qui le protège de l'oxydation même quand il est chauffé. Par contre, finement divisé, il s'oxyde assez facilement. Son interaction avec les halogènes est très énergique et aboutit à la formation de sels de $MnHal_2$. Chauffé, le manganèse se combine également à d'autres éléments non métalliques : soufre, azote, phosphore, carbone, silicium et bore. Il ne réagit pas avec l'hydrogène.

L'activité chimique du rhénium est un peu plus faible. C'est ainsi qu'il réagit à chaud avec l'oxygène, le soufre et les halogènes, mais ne se combine pas directement à l'azote. L'hydrogène est assez fortement absorbé par le rhénium en poudre, néanmoins, il ne forme pas avec lui de combinaisons chimiques quelconques.

Dans la série des potentiels normaux d'oxydo-réduction le manganèse se place entre Mg et Zn. Conformément à cela sa poudre décompose l'eau à chaud. Le manganèse réagit très énergiquement avec les acides dilués en déplaçant l'hydrogène :

$$Mn + H_2SO_4 = MnSO_4 + H_2 \uparrow$$

Le rhénium occupe dans la série des potentiels normaux une place un peu plus à droite du cuivre et ne réagit pas avec HCl et H_2SO_4 dilués. L'acide nitrique le dissout d'après la réaction

$$3Re + 7HNO_3 = 3HReO_4 + 7NO + 2H_2O$$

La position du technétium dans la série des potentiels normaux n'a pas encore été établie. On sait cependant qu'il est chassé de ses solutions par le zinc et peut être déposé sur la cathode par électrolyse.

Le manganèse est un corps extrêmement intéressant au point de vue chimique: il forme, en effet, plusieurs combinaisons qui permettent de suivre comment les variations de valence influent sur les propriétés d'un même élément. Les dérivés du manganèse correspondant aux oxydes suivants ont été soumis à des études poussées:

MnO	Mn_2O_3	MnO_2	(MnO_3)	Mn_2O_7
oxyde de manganèse-II ou oxyde manganeux	oxyde de manganèse-III ou oxyde manganique	dioxyde de manganèse	oxyde de manganèse-VI ou anhydride manganique	anhydride permanganique

L'augmentation de la valence positive d'un atome étant liée à l'accroissement de sa charge et à la diminution de son rayon, on peut s'attendre (en conformité avec la fig. 82) à ce que la dissociation des combinaisons du manganèse du type $E(OH)_n$ se déroule d'une façon différente pour les divers états de valence du manganèse. Or, comme le montre le schéma ci-après, c'est ce qui a lieu en réalité:

renforcement des propriétés basiques ←

$Mn(OH)_2$ $Mn(OH)_3$ $Mn(OH)_4$ (H_2MnO_4) $HMnO_4$

→ renforcement des propriétés acides

On observe des variations analogues de propriétés dans le cas des dérivés du rhénium. L'état le plus caractéristique du rhénium et du technétium correspond à la valence 7.

Le produit de départ pour la préparation des dérivés manganeux est d'habitude la pyrolusite naturelle. En la chauffant dans un courant d'hydrogène, on peut obtenir l'*oxyde manganeux* MnO sous forme d'une poudre verte, insoluble dans l'eau, mais facilement soluble dans les acides. Les sels correspondant à cet oxyde se forment également par dissolution dans les acides de la pyrolusite même:

$$MnO_2 + 4HCl = MnCl_2 + Cl_2 + 2H_2O$$

$$2MnO_2 + 2H_2SO_4 = 2MnSO_4 + O_2 + 2H_2O$$

Quand on fait agir des bases sur les solutions de ces sels, il se forme un précipité d'*hydroxyde* de manganèse-II (ou *hydroxyde manganeux*) $Mn(OH)_2$ blanc. A l'air ce précipité s'oxyde et brunit progressivement :

$$2Mn(OH)_2 + O_2 + 2H_2O = 2Mn(OH)_4$$

Pratiquement insoluble dans l'eau, $Mn(OH)_2$ est une *base* et par réaction avec les acides donne des sels correspondants du manganèse divalent. La plupart de ceux-ci présentent une coloration rose (sels de l'ion $Mn^{\cdot\cdot}$) et se dissolvent aisément dans l'eau. Les sels du manganèse divalent sont les dérivés les plus stables de cet élément en milieu acide.

L'*oxyde manganique* Mn_2O_3 noir peut être obtenu en chauffant la pyrolusite jusqu'à 800°. L'*hydroxyde manganique* brun noirâtre, correspondant à Mn_2O_3, de formule $Mn(OH)_3$, est presque insoluble dans l'eau et possède les propriétés d'*une base très faible*. Ses sels sont, en règle générale, instables, et pratiquement on ne les rencontre pas dans l'industrie.

Alors que MnO_2 est le composé oxygéné du manganèse *le plus stable* dans les conditions normales, on ne peut obtenir ReO_2 qu'en partant de l'oxyde supérieur du rhénium Re_2O_7, mais par chauffage à l'air ou sous l'action des oxydants il s'y retransforme aisément. Les deux *dioxydes* sont des corps noirs, insolubles dans l'eau. Pratiquement, les hydroxydes $E(OH)_4$ qui leur correspondent sont insolubles. Ce sont des corps de coloration brun foncé, présentant des propriétés *amphotères*. Cependant, la fonction basique et la fonction acide des deux hydroxydes sont très faibles. Les sels qui en dérivent sont, en général, peu stables.

Les sels qui correspondent à la fonction *acide* de l'hydrate du dioxyde de manganèse portent le nom de *manganites*. Il est extrêmement difficile de les isoler à l'état pur.

Parmi les sels qui correspondent à la fonction *basique* de $Mn(OH)_4$ on connaît le sulfate noir de formule $Mn(SO_4)_2$. Il est soluble dans l'acide sulfurique concentré, mais s'hydrolyse à fond quand on dilue la solution avec de l'eau.

L'*acide orthomanganique* et l'hydroxyde manganeux en tant que base donnent naissance au minéral haussmannite de couleur rouge foncé qui se rencontre dans la nature :

$$2Mn(OH)_2 + H_4MnO_4 = Mn_2MnO_4 + 4H_2O$$

Ainsi, au point de vue chimique la haussmannite Mn_3O_4 est un orthomanganate manganeux.

Quand on fait fondre MnO_2 avec un alcali en présence d'oxydants, il se forme le sel correspondant de l'*acide manganique*-(VI) H_2MnO_4 dans lequel le manganèse est *hexavalent*. Généralement, on mélange

de la pyrolusite finement broyée avec une solution à 50 % de KOH, et on conduit l'oxydation à 250° aux dépens de l'oxygène de l'air:

$$2MnO_2+4KOH+O_2=2K_2MnO_4+2H_2O$$

Les sels de H_2MnO_4(VI), *manganates*, sont colorés en vert foncé. Les manganates de Na et de K sont facilement solubles dans l'eau, alors que le manganate de Ba se dissout difficilement.

L'acide libre H_2MnO_4, qui se dégage quand on acidule les solutions de manganates, est instable et se décompose instantanément comme suit:

$$3H_2MnO_4=MnO_2+2HMnO_4+2H_2O$$

avec formation de MnO_2 et d'*acide permanganique* libre $HMnO_4$. Une décomposition spontanée analogue d'après le schéma :

$$3K_2MnO_4+2H_2O=MnO_2+2KMnO_4+4KOH$$

caractérise également les manganates en solutions, mais ne se déroule qu'au fur et à mesure de leur hydrolyse, c'est-à-dire beaucoup plus lentement.

Tous les dérivés du manganèse hexavalent sont des *oxydants forts* et se réduisent facilement en MnO_2 (en milieu alcalin) ou en sels correspondants de Mn^{2+} (en milieu acide). D'autre part, par action des oxydants très puissants (comme le chlore libre) les manganates peuvent être oxydés jusqu'aux sels de l'acide permanganique:

$$2K_2MnO_4+Cl_2=2KCl+2KMnO_4$$

La réaction citée est parfois utilisée pour préparer $KMnO_4$. Ce sel, dit *permanganate de potassium*, est une des combinaisons du manganèse les plus importantes au point de vue pratique.

Les oxydes des éléments *heptavalents* se distinguent très sensiblement les uns des autres au point de vue de leur stabilité. L'*anhydride perrhénique* Re_2O_7, jaune, peut être obtenu facilement en chauffant du rhénium en poudre à l'air. A 297° il fond et à 363° entre en ébullition sans se décomposer. Sa décomposition ne devient perceptible qu'aux environs de 600°.

L'*anhydride permanganique* Mn_2O_7 se sépare sous forme d'un liquide huileux, noir verdâtre, quand on fait agir du H_2SO_4 à 90 % froid sur du $KMnO_4$ divisé. Il n'est stable qu'au-dessous de 0°, et dès la température ordinaire peut se décomposer par explosion en MnO_2 et en oxygène (contenant une quantité notable d'ozone). A l'encontre de Re_2O_7 l'anhydride permanganique possède des propriétés oxydantes extrêmement fortes. C'est ainsi que l'éther et l'alcool s'enflamment à son contact.

Par interaction des anhydrides E_2O_7 avec l'eau il se forme respectivement une solution incolore d'*acide perrhénique* ou tétraoxo-

rhénique-(VII) $HReO_4$, ou une solution rouge violacé d'*acide permanganique*. La première de ces solutions peut être évaporée à siccité sans décomposition de l'acide, la deuxième ne supporte la concentration que jusqu'à la teneur de 20 % en $HMnO_4$, après quoi l'acide commence à se décomposer :

$$4HMnO_4 = 4MnO_2 + 3O_2 + 2H_2O$$

L'acide permanganique est un acide très fort qui se dissocie à peu près au même degré que HCl et HNO_3. L'acide perrhénique est dissocié un peu plus faiblement.

Les sels de l'acide permanganique (les *permanganates*) ont une coloration rouge violacé qui est celle de l'ion MnO_4'. Les sels de l'acide perrhénique (les *perrhénates*) comme l'ion ReO_4' sont incolores. Les deux acides (ainsi que l'acide perchlorique qui leur est analogue par sa constitution) sont caractérisés par la formation de sels difficilement solubles avec les cations Rb^+ et Cs^+.

Les perrhénates sont extrêmement stables vis-à-vis de la chaleur. C'est ainsi que $KReO_4$ se sublime à 1 370° sans se décomposer. Par contre, $KMnO_4$ se décompose déjà au-delà de 200° d'après le schéma :

$$2KMnO_4 = K_2MnO_4 + MnO_2 + O_2$$

Cette réaction peut être utilisée pour la préparation de l'oxygène au laboratoire.

Les propriétés oxydantes (nettement marquées de l'acide permanganique et de ses sels) ne caractérisent pas l'acide perrhénique et les perrhénates. Ils ne se transforment en dérivés correspondant aux états de valence inférieurs du rhénium que par action des réducteurs très énergiques. Le technétium occupe une position intermédiaire : $HTcO_4$ se présentant sous forme d'une solution rose peut être réduit assez facilement.

Parmi les sels de $HMnO_4$ on a souvent affaire au sel potassique $KMnO_4$ qui se présente sous forme de cristaux violet sombre. Dans l'industrie on le prépare généralement par électrolyse d'une solution concentrée de K_2MnO_4 : il se forme alors à l'anode $KMnO_4$

$$MnO_4'' - \ominus = MnO_4'$$

tandis qu'à la cathode se dégage l'hydrogène.

Le permanganate de potassium est un oxydant extrêmement actif aussi bien en milieu acide qu'en milieu basique. C'est ainsi qu'il oxyde le tétraoxosulfate (sulfate) de fer-(II) :

$$2KMnO_4 + 10FeSO_4 + 8H_2SO_4 = K_2SO_4 + 2MnSO_4 + 5Fe_2(SO_4)_3 + 8H_2O$$

$$KMnO_4 + 3FeSO_4 + 5KOH + 2H_2O = 3K_2SO_4 + MnO_2 + 3Fe(OH)_3$$

Le caractère de la réduction du permanganate en milieu *acide* (en $Mn^{\cdot\cdot}$) et en milieu *basique* ou *neutre* (en MnO_2) est à retenir étant

donné que l'oxydation de différents corps par le permanganate se rencontre très souvent dans la pratique chimique.

La marche de la réduction de $KMnO_4$ en solution dépend essentiellement de la réaction du milieu. On pourrait citer à titre d'exemple l'oxydation du trioxosulfate (sulfite) de potassium:

en milieu acide : $5K_2SO_3 + 2KMnO_4 + 3H_2SO_4 = 6K_2SO_4 + 2MnSO_4 + 3H_2O$

en milieu neutre : $3K_2SO_3 + 2KMnO_4 + H_2O = 3K_2SO_4 + 2MnO_2 + 2KOH$

en milieu basique : $K_2SO_3 + 2KMnO_4 + 2KOH = K_2SO_4 + 2K_2MnO_4 + H_2O$

Toutefois, les phénomènes ne se déroulent d'après la dernière équation que dans les conditions déterminées: quand le réducteur fait défaut et que la concentration de l'alcali est considérable. Et pourtant, ils n'amènent le système qu'à un état métastable: bien que la base en excès inhibe plus ou moins l'hydrolyse du manganate en formation, en définitive cette hydrolyse et la désintégration connexe qui se déroule d'après le schéma:

$$3Mn^{VI} \longrightarrow Mn^{IV} + 2Mn^{VII}$$

vont jusqu'au bout. Pour cette raison, c'est MnO_2 qui est le produit final stable de la réduction de $KMnO_4$ aussi bien en milieu alcalin qu'en milieu neutre.

On utilise la solution alcaline de $KMnO_4$ pour nettoyer la verrerie de laboratoire des matières organiques. On élimine ensuite MnO_2 qui se dépose sur les parois en rinçant le récipient avec du chlorure d'hydrogène concentré. Le permanganate trouve également des applications en médecine. C'est ainsi qu'en cas de brûlures il est recommandé d'enduire la plaie d'une solution à 4 % de $KMnO_4$. Dans ce cas, la peau sèche et ne forme pas de cloques.

Outre les réactions qui ont été citées plus haut, la chimie du manganèse est caractérisée par son passage à l'état d'oxydation moyen à partir des états d'oxydation supérieur ou inférieur:

$$3MnSO_4 + 2KMnO_4 + 2H_2O = 5MnO_2 + K_2SO_4 + 2H_2SO_4$$

Cette réaction est, en principe, l'inverse de la décomposition de K_2MnO_4 en MnO_2 et en $KMnO_4$.

Si maintenant, après avoir examiné la chimie des halogènes et des éléments du sous-groupe du manganèse, on confronte les propriétés de leurs combinaisons, on aperçoit une différence manifeste dans le cas des combinaisons à valences inférieures et une grande similitude entre les combinaisons à valences supérieures. Comme il fallait s'y attendre pour les substances à structures isoélectroniques analogues. les éléments du sous-groupe du manganèse aux états de valence supérieurs sont analogues au chlore. En effet, Re_2O_7 et Mn_2O_4 ressemblent à Cl_2O_7, les acides perrhénique et permanganique sont analogues à l'acide perchlorique, tandis que les dérivés correspondants du brome heptavalent sont inconnus.

VIII

GROUPE VI DE LA CLASSIFICATION PÉRIODIQUE

		8 **O** 15,9994	6 2
		16 **S** 32,064	6 8 2
1 13 8 2	*24* **Cr** 51,996	*34* **Se** 78,96	6 18 8 2
1 13 18 8 2	*42* **Mo** 95.94	*52* **Te** 127,60	6 18 18 8 2
2 12 32 18 8 2	*74* **W** 183,85	*84* **Po** [209]	6 18 32 18 8 2

Les atomes des éléments du groupe VI sont caractérisés par deux structures différentes de la couche externe qui présente soit six, soit un ou deux électrons. La structure du premier type est propre à l'oxygène examiné plus haut, au soufre et aux éléments du sous-groupe du sélénium (Se, Te, Po), la structure du deuxième type est caractéristique des éléments du sous-groupe du chrome (Cr, Mo, W).

La structure de la couche externe des atomes de soufre, de sélénium et de ses analogues explique leur *caractère non métallique* avec une valence *négative* maximale égale à deux. Les éléments considérés sont en tant que corps non métalliques moins actifs que les halogènes qui occupent la même rangée horizontale (étant donné qu'il ne manque à ces derniers qu'un seul électron pour obtenir une configuration stable). On peut s'attendre à ce que la valence positive maximale du soufre, du sélénium et de ses analogues soit égale à six, et on peut supposer qu'ils cèdent les électrons plus facilement que les halogènes occupant la même rangée horizontale.

La présence d'un seul ou de deux électrons dans la couche externe des atomes explique le *caractère métallique* des éléments du sous-groupe du chrome. Cependant, la valence positive maximale de ces atomes doit être, elle aussi, égale à six.

§ 1. Soufre. Connu encore dans l'Egypte antique, le soufre a joué un rôle im-

portant dans les concepts théoriques des alchimistes. En effet, il exprimait de la façon la plus parfaite l'un des « principes essentiels » de la nature: la combustibilité. Par sa teneur dans l'écorce terrestre (0,03 %) il figure parmi les éléments très abondants.

Les formes de la dissémination du soufre dans la nature sont très variées. Parfois, il se trouve à l'état natif. Toutefois, les réserves importantes du soufre se présentent sous forme de combinaisons métalliques au sein de minéraux qui peuvent être partagés en deux grands groupes: les sulfures et les tétraoxosulfates (sulfates). Parmi les minéraux du premier type, c'est la *pyrite* FeS_2 qui a une grande importance pour la technologie du soufre. Parmi les minéraux du second type se classe le *gypse* de composition $CaSO_4 \cdot 2H_2O$. En outre, on trouve les composés du soufre dans les gaz volcaniques et les eaux de certaines sources minérales. Le soufre entre également dans la composition des protides, et c'est pour cette raison qu'il est toujours présent dans les organismes animaux et végétaux.

La consommation mondiale annuelle du soufre s'élève à environ 4 millions de tonnes, dont une part assez importante est utilisée dans la lutte contre les ennemis des plantes agricoles. Les consommateurs industriels du soufre sont: l'industrie de l'acide sulfurique, la papeterie, la caoutchouterie, les manufactures d'allumettes, etc. Le soufre s'emploie largement en pyrotechnie et en médecine.

On peut extraire le soufre libre à partir de ses gisements ou produire à partir de ses combinaisons. Une part considérable de la production mondiale du soufre s'obtient par la première variante, le procédé se ramenant à séparer le soufre des roches auxquelles il est mélangé (sable, argiles, etc.). On y parvient en faisant fondre du soufre en roche sous l'action de la vapeur d'eau à 140-150°.

Le soufre brut, obtenu à partir de ses gisements, contient presque toujours des impuretés. Pour le purifier, on le soumet à la distillation dans des fours spéciaux (fig. 97). La vapeur de soufre chauffé dans la cornue *A* pénètre dans la chambre *B*, s'y refroidit rapidement, et le soufre se dépose sur les parois sous forme de poudre jaune (*fleur de soufre*). Si la chambre *B* est portée à plus de 120°, on obtient du soufre liquide qui se fige ensuite en bloc. Le soufre ainsi fondu (dit « soufre en canons ») est généralement livré au commerce.

Le soufre pur est un corps cristallin de couleur jaune, dont la densité relative est voisine de 2, il fond à 119° et bout vers 445°. C'est un très mauvais conducteur de chaleur et d'électricité. Le soufre est insoluble dans l'eau, son meilleur solvant est le sulfure de carbone CS_2.

Le soufre élémentaire solide se présente sous deux variétés allotropiques types. Au-dessous de 95°,6, c'est le soufre jaune ordinaire

qui est stable. Sa densité relative est de 2,07 et son point de fusion, de 112°,8 (cas d'échauffement rapide). Au-dessus de 95°,6 c'est sa variété presque incolore qui est stable, de densité relative 1,96, fusible à 119°,3. Les différences entre ces deux variétés sont dues à leurs structures cristallines.

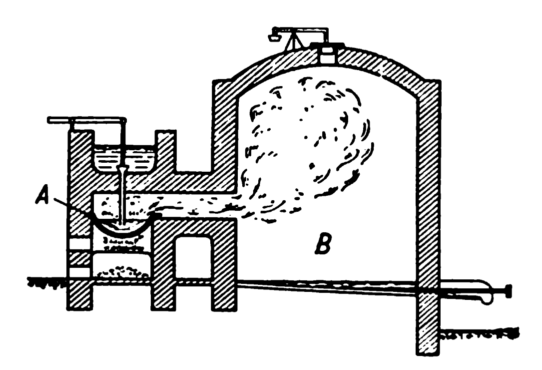


Fig. 97. Four pour la distillation du soufre

La fusion du soufre s'accompagne d'une augmentation notable de son volume (15 % environ). Le soufre fondu est un liquide jaune, fluide qui brunit au-dessus de 160° et se transforme à 190° en masse

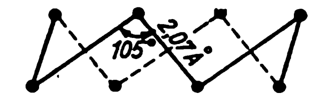


Fig. 98. Structure de la molécule de S_8

visqueuse brun foncé. Au-delà de 190° sa viscosité commence à diminuer et vers 400° le soufre fondu, tout en gardant sa coloration brun foncé, redevient fluide. Ces transformations au cours du chauffage sont dues aux modifications de sa structure interne. Dans les conditions normales le soufre est caractérisé par des molécules octoatomiques annulaires (fig. 98). Au-dessus de 160° les anneaux de S_8 commencent à se rompre en se transformant en chaînes ouvertes, ce qui s'accompagne d'une élévation de viscosité et d'un changement de couleur. Si l'on chauffe au-delà de 190°, la longueur moyenne des chaînes décroît et la viscosité baisse.

Le soufre pur n'est pas toxique. L'ingestion de soufre à faibles doses contribue à la résorption des abcès. Il est utile notamment contre les hémorroïdes. L'organisme humain ne manifeste pas d'accoutumance pour le soufre. Le soufre finement divisé (précipité) entre dans

la composition de pommades destinées aux soins de la peau et au traitement des maladies cutanées.

A froid le soufre est assez inerte (et ne se combine énergiquement qu'au fluor), mais à chaud il devient très actif chimiquement et s'unit aux autres halogènes (à l'exception de l'iode), à l'oxygène. à l'hydrogène et presque à tous les métaux. Les réactions avec ces derniers conduisent à la formation de *sulfures* correspondants :

$$Fe + S = FeS + 23 \text{ kcal}$$

Dans les conditions normales le soufre ne se combine pas à l'*hydrogène*. Ce n'est qu'à chaud qu'intervient la réaction réversible

$$H_2 + S \rightleftarrows H_2S + 5 \text{ kcal}$$

dont l'équilibre se déplace à droite vers 350°, mais se déplace à gauche si la température continue à monter. Pratiquement, on prépare le *sulfure d'hydrogène* (ou l'*hydrogène sulfuré*) H_2S par action des acides dilués sur les sulfures de métaux :

$$FeS + 2HCl = FeCl_2 + H_2S \uparrow$$

Un procédé commode pour l'obtention du sulfure d'hydrogène consiste à chauffer vers 300° un mélange de soufre et de paraffine (dans le rapport de 2 : 1 en poids) et de l'amiante divisée. Après refroidissement la réaction cesse, mais peut être réamorcée par chauffage.

Le sulfure d'hydrogène est un gaz incolore (F —86°, Eb —60°). On détecte l'hydrogène sulfuré à son odeur caractéristique (d'œufs pourris) dès la concentration d'une part de H_2S pour 100 000 parts d'air. L'hydrogène sulfuré est extrêmement toxique. A l'air il brûle d'après l'une des équations suivantes :

$$2H_2S + 3O_2 = 2H_2O + 2SO_2 \text{ (excès d'oxygène)}$$
$$2H_2S + O_2 = 2H_2O + 2S \text{ (défaut d'oxygène)}$$

Un volume d'eau dissout dans les conditions normales 3 volumes de sulfure d'hydrogène (avec formation d'une solution 0,1 M approximativement). Abandonnée à l'air, une solution aqueuse de H_2S se trouble graduellement par suite de la séparation du soufre d'après la seconde des réactions citées plus haut. L'iode est facilement réduit par le sulfure d'hydrogène suivant la réaction

$$I_2 + H_2S = 2HI + S$$

Le sulfure d'hydrogène agit d'une façon analogue sur de nombreux autres corps. C'est donc un *réducteur puissant*.

En solution aqueuse H_2S, dit aussi *acide sulfhydrique*, se comporte comme un *acide très faible*. Les sels neutres de cet acide (contenant l'anion S'') s'appellent *sulfures*, les sels acides (contenant l'anion HS') *hydrogénosulfures*. Bien que les ions S'' et HS' soient incolores, de nombreux sels du sulfure d'hydrogène présentent des teintes caractéristiques. Beaucoup de sulfures (excepté les dérivés de Na, de K et de quelques autres cations) sont très difficilement solubles dans l'eau. Par contre, la plupart des hydrogénosulfures sont bien solubles (et ne sont connus qu'en solutions).

Le sulfure d'hydrogène ($K_1 = 9 \cdot 10^{-8}$ et $K_2 = 4 \cdot 10^{-13}$) est un acide un peu plus faible que l'acide carbonique. Outre la combinaison directe du métal au soufre et la réaction de neutralisation, un grand nombre de ses sels peuvent être obtenus en traitant les sels du métal correspondant par H_2S ou $(NH_4)_2S$. La solution de ce dernier sel, fréquemment utilisée en laboratoire, se prépare en saturant par H_2S la solution de NH_4OH (ce qui donne NH_4SH) et en la mélangeant ensuite à un volume égal de NH_4OH.

Ce sont les différences de solubilité des sulfures de métaux qui déterminent la marche systématique des opérations dans l'*analyse qualitative des cations*. Les uns ($Na^{\cdot}$, $K^{\cdot}$, $Ba^{\cdot\cdot}$, etc.) forment des sulfures solubles dans l'eau, d'autres ($Fe^{\cdot\cdot}$, $Mn^{\cdot\cdot}$, $Zn^{\cdot\cdot}$, etc.), des sels insolubles dans l'eau, mais solubles dans HCl dilué, enfin il y a cations ($Cu^{\cdot\cdot}$, $Pb^{\cdot\cdot}$, $Hg^{\cdot\cdot}$, etc.) qui donnent des sulfures insolubles dans l'eau et les acides dilués. Pour cette raison, en agissant sur la solution d'un mélange de cations par le sulfure d'hydrogène d'abord en milieu acide, ensuite en milieu faiblement alcalin, on peut séparer les groupes de cations considérés les uns des autres et continuer ensuite l'analyse dans le domaine de chaque groupe considéré à part.

Quand on introduit dans une solution concentrée d'un sulfure du soufre finement pulvérisé, il se dissout avec formation d'un polysulfure correspondant :

$$(NH_4)_2S + (x-1)S = (NH_4)_2S_x$$

Il se forme un mélange de polysulfures à différentes teneurs en soufre. A mesure que x augmente, la coloration du corps vire du jaune au rouge en passant par l'orangé. La combinaison de ce type la plus riche en soufre, répondant à la formule $(NH_4)_2S_9$, présente une coloration rouge vif. Parmi les polysulfures qui se rencontrent dans la nature, c'est la pyrite de fer FeS_2 (sel de fer du disulfure d'hydrogène) qui est la plus connue.

Si l'on introduit une solution concentrée de polysulfure dans un excès de solution de HCl, il se rassemble au fond du récipient une huile lourde composée d'un mélange de polysulfures d'hydrogène

de formule générale H_2S_x. On a isolé à l'état individuel tous les termes de la série jusqu'à H_2S_6. Ce sont des liquides jaunes, huileux, instables, possédant une odeur forte.

L'affinité du soufre pour les *halogènes* dans la suite F — Cl — — Br — I tombe si rapidement qu'il est impossible d'obtenir son iodure. Le soufre se combine plus ou moins facilement aux autres halogènes. Parmi les corps qui se forment, le plus intéressant est l'*hexafluorure de soufre* SF_6, gazeux dans les conditions normales. Ce corps est incolore et inodore, non toxique. Il se distingue des autres halogénures de soufre par son inertie chimique exceptionnelle. Comme isolant gazeux il trouve des applications dans les matériels à haute tension. Le *chlorure de soufre* S_2Cl_2, liquide dans les conditions normales, est utilisé dans l'industrie du caoutchouc.

Quelques propriétés des dérivés halogénés du soufre sont indiquées ci-après :

Composition	SF_6	S_2F_{10}	SF_4	S_2F_2	SCl_4	SCl_2	S_2Cl_2	S_2Br_2
Etat	gaz	liquide	gaz	gaz	instable	liquide	liquide	liquide
Couleur	incolore	incolore	incolore	incolore	jaune pâle	rouge	incolore	rouge
Point de fusion, °C	—51 (sous pression)	—92	—124	—128	—31	—78	—80	—46
Point d'ébullition, °C	—64 (sublimation)	+29	—40	—30	—15 (décomposition)	59	138	154 (0,2 mm)

La plupart de ces corps se forment par combinaison directe des éléments. Ils sont facilement décomposés par l'eau.

Le soufre ne commence à réagir d'une façon notable avec l'*oxygène* que lorsqu'on le chauffe. Allumé à l'air, il brûle avec une flamme bleue et forme le *dioxyde de soufre* (gaz ou anhydride sulfureux) :

$$S + O_2 = SO_2 + 71 \text{ kcal}$$

La molécule O = S = O possède un dipôle (longueur du dipôle 0,33 Å). Les atomes O sont disposés à égales distances de S qui occupe le sommet de l'angle ainsi formé [d(SO) = 1,43 Å, α = 120°]. Le dioxyde de soufre est incolore et présente une odeur caractéristique désagréable (F —73°, Eb —10°). Sa solubilité est très élevée et dans les conditions normales 1 volume d'eau en dissout 40 volumes.

L'anhydride sulfureux est très actif au point de vue chimique. Ses réactions caractéristiques peuvent être divisées en trois groupes:

a) réactions se déroulant *sans changement* de valence du soufre;

b) réactions accompagnées de la *diminution* de valence du soufre;

c) réactions suivies de l'*augmentation* de valence du soufre.

Parmi les phénomènes du premier type il faut noter la réaction de l'anhydride sulfureux avec l'eau qui donne de l'*acide sulfureux* H_2SO_3. Ce dernier qui est un acide de force moyenne est caractérisé par son instabilité. Il s'ensuit que dans une solution aqueuse de dioxyde de soufre on trouve simultanément les deux équilibres:

$$H_2O + SO_2 \rightleftarrows H_2SO_3 \rightleftarrows H^{\cdot} + HSO_3' \rightleftarrows 2H^{\cdot} + SO_3''$$

La présence permanente d'une partie considérable de gaz sulfureux non lié à l'eau explique la forte odeur des solutions d'acide sulfureux. Ce dernier n'a pas été isolé à l'état anhydre.

Quand on chauffe l'acide sulfureux en solution, SO_2 s'évapore, et les équilibres que nous venons de voir se déplacent à gauche. En faisant bouillir les solutions, on peut donc obtenir l'élimination complète de SO_2. Par contre, quand on ajoute des bases, les équilibres se déplacent à droite (par suite de la recombinaison des ions $H^{\cdot}$), et le liquide qui cette fois renferme les sels correspondants de l'acide sulfureux (dits *trioxosulfates* ou *sulfites*) cesse de sentir le gaz sulfureux.

Se classant avec les diacides, l'acide sulfureux forme deux genres de sels: des sels neutres (*sulfites* ou *trioxosulfates*) et des sels acides (*hydrogénosulfites* ou *hydrogénotrioxosulfates*). Tout comme les ions SO_3'' et HSO_3', ces sels sont en règle générale incolores. Les hydrogénosulfites ne sont stables qu'en solutions, alors que parmi les sulfites des métaux communs seuls ceux de sodium et de potassium sont solubles.

L'équilibre entre les formes anhydre et hydratée de l'anhydride sulfureux en solution est défini par la relation: $[SO_2][H_2O]/[H_2SO_3] = 16$. Pour l'acide sulfureux ($K_1 = 2 \cdot 10^{-2}$ et $K_2 = 6 \cdot 10^{-8}$) on adopte deux structures:

```
H—O                H—O    O
   \                  \  //
    S=O     et         S
   /                  /  \\
H—O                  H    O
```

L'acide lui-même et la plupart de ses sels neutres peuvent être représentés par la première structure. Certains sels (des métaux les moins actifs) et de nombreux dérivés organiques peuvent être

représentés par la deuxième. Celle-ci est également probable pour les hydrogénosulfites.

Les sels de H_2SO_3 sont obtenus par action de SO_2 sur les hydroxydes ou les carbonates métalliques en milieu aqueux. C'est l'hydrogénosulfite de calcium $Ca(HSO_3)_2$ connu seulement en solutions qui est le plus important au point de vue pratique. Sous le nom de « lessive sulfitique » ce produit est consommé en quantités énormes par l'industrie de la cellulose pour l'extraction de la lignine à partir du bois.

Quand on calcine les sulfites des métaux actifs, ils se décomposent vers 600° en formant les sels correspondants de l'acide sulfurique et du sulfure d'hydrogène :

$$4K_2SO_3 = 3K_2SO_4 + K_2S$$

Ce processus est analogue à celui de la formation de perchlorates et de chlorures, accompagnant la calcination des chlorates.

Les phénomènes chimiques suivis de la diminution de la valence du soufre sont assez peu caractéristiques du gaz sulfureux. Au point de vue pratique c'est la réduction de SO_2 par l'oxyde de carbone qui présente de l'importance. Elle se déroule rapidement en présence de la bauxite comme catalyseur à 500° :

$$SO_2 + 2CO = 2CO_2 + S$$

Le processus considéré trouve des applications pour l'extraction du soufre à partir des gaz résiduaires de certaines usines métallurgiques.

Un autre cas intéressant est l'interaction de SO_2 avec le sulfure d'hydrogène :

$$SO_2 + 2H_2S = 2H_2O + 3S$$

Cette réaction se déclenche spontanément dans les conditions normales. Elle n'atteint toutefois une vitesse notable qu'en présence de traces d'eau.

En présence de grandes quantités d'eau l'interaction entre SO_2 et H_2S s'effectue d'une façon très complexe : outre le soufre libre il se forme un mélange d'acides de formule générale $H_2S_xO_6$ (avec $x = 3$ à 6) qui se nomment *acides polythioniques*. Les atomes de soufre y sont directement liés les uns aux autres en formant une chaîne. C'est ainsi que l'*acide tétrathionique* $H_2S_4O_6$ peut être représenté par la formule développée : $HO - SO_2 - S - S - SO_2 - OH$. Les acides polythioniques sont assez instables et ne sont connus qu'en solution aqueuse (étant d'ailleurs assez fortement dissociés). Toutefois, certains de leurs sels ont pu être isolés. Tous sont bien solubles dans l'eau.

Quand on traite une suspension aqueuse de zinc par le dioxyde de soufre, il se forme le sel zincique de l'*acide dithioneux* $H_2S_2O_4$:

$$Zn + 2SO_2 = ZnS_2O_4$$

En partant de ce sel, on peut obtenir par double décomposition certains autres *dithionites*. Ils sont incolores, facilement solubles dans l'eau (à l'exception de CaS_2O_4) et possèdent de fortes propriétés réductrices. L'acide $H_2S_2O_4$ libre ($K_1 = 5 \cdot 10^{-1}$ et $K_2 = 4 \cdot 10^{-3}$) est extrêmement instable. Il se décompose peu à peu même en solutions diluées et s'oxyde aisément sous l'action de l'oxygène de l'air.

Les réactions les plus caractéristiques des dérivés du soufre tétravalent sont connexes à l'*augmentation* de sa valence: l'acide sulfureux aussi bien que ses sels sont des *réducteurs actifs*. Leurs solutions abandonnées à l'air fixent graduellement et très lentement l'oxygène:

$$2Na_2SO_3 + O_2 = 2Na_2SO_4$$

L'oxydation de l'acide sulfureux et des sulfites par $KMnO_4$, Br_2, I_2, etc., s'effectue beaucoup plus vite (pratiquement de façon instantanée). Elle aboutit à l'acide sulfurique ou à ses sels:

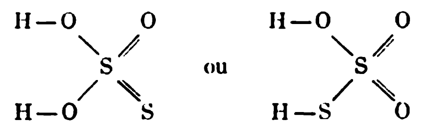
$$I_2 + H_2O + Na_2SO_3 = 2HI + Na_2SO_4$$

Outre l'oxygène, les sulfites sont capables également de fixer le soufre en se transformant en sels de l'*acide thiosulfurique*:

$$Na_2SO_3 + S = Na_2S_2O_3$$

Tout comme dans le cas de l'oxygène, la fixation du soufre va lentement, et pour obtenir des *thiosulfates*, il faut faire bouillir le mélange réactionnel.

L'acide thiosulfurique peut être représenté par la formule développée:



Les atomes de soufre y présentent des valences *différentes* (+6 et —2). Il faut en tenir compte en établissant les équations des réactions qui se déroulent avec la participation de $H_2S_2O_3$ ou de ses sels.

L'acide thiosulfurique est aussi fort que l'acide sulfurique, mais il est tout à fait instable (se décomposant en acide sulfureux et en soufre). En revanche, un grand nombre de ses sels (on ne connaît que les sels neutres) sont parfaitement stables. En général, ils sont incolores et bien solubles dans l'eau. Le sel le plus important

est $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ (dit *hyposulfite de sodium*). Il est utilisé essentiellement en photographie. Son application en tant qu'agent antichlore est due à ses propriétés réductrices. Il s'oxyde aisément sous l'action du chlore pour former l'acide sulfurique:

$$Na_2S_2O_3 + 4Cl_2 + 5H_2O = 2H_2SO_4 + 2NaCl + 6HCl$$

L'hyposulfite de sodium est également utilisé en médecine (pour le traitement de la gale, etc.).

D'autres oxydants énergiques ($HClO$, Br_2, etc.), pareils au chlore libre, transforment l'hyposulfite en *acide sulfurique* et en ses sels. L'oxydation de l'hyposulfite par des oxydants relativement faibles (ou lents) se déroule d'une autre manière: avec formation d'un sel de l'*acide tétrathionique*. Notamment, en présence d'iode on a:

$$I_2 + 2Na_2S_2O_3 = 2NaI + Na_2S_4O_6$$

Cette réaction a une grande importance en chimie analytique.

Pour l'anhydride sulfureux lui-même les phénomènes qui conduisent à l'augmentation de la valence du soufre se déroulent beaucoup plus difficilement que pour l'acide sulfureux et ses sels. Les plus importantes parmi les réactions de ce genre sont celles de SO_2 avec le chlore et l'oxygène.

Avec le chlore le dioxyde de soufre ne réagit que sous l'action de la lumière solaire directe ou en présence de camphre comme catalyseur:

$$SO_2 + Cl_2 = SO_2Cl_2$$

en formant du *chlorure de sulfuryle* SO_2Cl_2. Ce dernier est un liquide incolore, présentant une odeur âcre. Il est décomposé par l'eau (l'eau froide ne le décomposant que lentement) et donne de l'acide sulfurique et du chlorure d'hydrogène:

$$SO_2Cl_2 + 2H_2O = H_2SO_4 + 2HCl$$

Le corps qui forme avec l'eau un mélange d'halogénure d'hydrogène et d'un autre acide quelconque s'appelle *halogénure* de cet acide. Le chlorure de sulfuryle est, par conséquent, un chlorure de l'acide sulfurique.

Si le chlorure de sulfuryle (F —54°, Eb +69°) peut être considéré comme l'acide sulfurique dont deux hydroxyles ont été substitués par le chlore, le produit de substitution d'un seul hydroxyle peut être considéré comme l'*acide chlorosulfonique*:

```
O     O—H      O     O—H      O     Cl
 ↘   /          ↘   /          ↘   /
   S              S              S
 //  \          //  \          //  \
O     O—H      O     Cl       O     Cl
```

acide sulfurique — acide chlorosulfonique — chlorure de sulfuryle

L'acide chlorosulfonique est un liquide incolore d'une odeur irritante, fumant à l'air (F —80°, Eb +155°) qui réagit énergiquement avec l'eau :

$$SO_2(OH)Cl + H_2O = H_2SO_4 + HCl$$

On l'obtient généralement en faisant agir HCl gazeux sur une solution de SO_3 dans l'acide sulfurique :

$$SO_3 + HCl = SO_2(OH)Cl$$

De pair avec le chlorure de sulfuryle, l'acide chlorosulfonique trouve des applications en synthèse organique.

La réaction de SO_2 avec l'oxygène se déclenche encore plus difficilement qu'avec le chlore, bien que par elle-même elle soit fortement exothermique :

$$2SO_2 + O_2 = 2SO_3 + 46 \text{ kcal}$$

Cette réaction n'est possible qu'en présence de catalyseurs.

La molécule de SO_3 a une configuration triangulaire avec un atome de soufre au centre [d(SO) = 1,43 Å]. Condensée, la vapeur de *trioxyde de soufre* forme une masse incolore semblable à la glace. Au cours de la conservation cette variété de SO_3 se transforme lentement en une autre variété constituée de cristaux soyeux blancs qui se subliment vers 50°. Les deux variétés sont très hygroscopiques et fument à l'air. La dissociation thermique du trioxyde de soufre (anhydride sulfurique) en SO_2 et en O_2 devient notable vers 400°. Elle se déroule d'autant plus que la température s'élève (fig. 99).

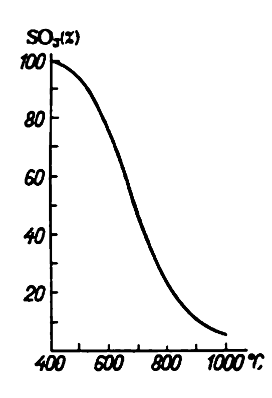


Fig. 99. Equilibre de dissociation thermique de SO_3

Le trioxyde de soufre est caractérisé par de fortes propriétés *oxydantes*; à son contact le phosphore s'enflamme, l'iodure de potassium libère l'iode, etc. D'autre part, le trioxyde de soufre est un *anhydride d'acide*, la formation de H_2SO_4 à partir de l'*anhydride sulfurique* SO_3 et de l'eau étant accompagnée d'un dégagement de chaleur très considérable :

$$H_2O + SO_3 = H_2SO_4 + 19 \text{ kcal}$$

L'*acide sulfurique* pur à 100 % (dit acide *anhydre*) est un liquide sirupeux, incolore qui se fige sous forme d'une masse cristalline à +10°. L'acide concentré utilisé comme réactif a une densité de 1,84 et contient environ 95 % de H_2SO_4. Il ne se solidifie qu'au-

dessous de —20°. La dissolution de l'acide sulfurique concentré dans l'eau s'accompagne d'un dégagement de chaleur très important.

L'acide sulfurique concentré absorbe énergiquement l'eau, pour cette raison il s'emploie fréquemment pour la dessiccation des gaz. Il enlève l'eau à de nombreux corps organiques qui renferment l'hydrogène et l'oxygène. En raison de cette propriété l'acide sulfurique est souvent utilisé dans l'industrie.

C'est encore ces propriétés (ainsi que les propriétés oxydantes de l'acide H_2SO_4 concentré) qui expliquent son action destructrice sur les tissus végétaux et animaux. Il faut laver à grande eau les gouttes d'acide sulfurique venues accidentellement en contact avec la peau ou les vêtements, humecter ensuite l'endroit de contact avec une solution diluée d'ammoniaque et le laver de nouveau à l'eau.

H_2SO_4 *concentré* agit comme un *oxydant* assez énergique, surtout quand on le chauffe (il est réduit généralement en SO_2). C'est ainsi qu'il oxyde HI et partiellement HBr (mais non pas HCl) avec mise en liberté des halogènes. Il oxyde également de nombreux métaux comme Cu, Hg, etc. (alors que l'or et le platine sont tout à fait stables vis-à-vis de l'acide sulfurique). La réaction avec le cuivre se déroule comme suit:

$$Cu + 2H_2SO_4 = CuSO_4 + SO_2 + 2H_2O$$

Au point de vue pratique, il est essentiel que l'acide très concentré (au-dessus de 93 %) n'agit pas sur le fer. C'est cette propriété qui permet de le transporter dans des citernes en acier. Par contre, H_2SO_4 dilué dissout facilement le fer avec dégagement d'hydrogène. Il n'est pas caractérisé par des propriétés oxydantes.

Comme diacide fort, H_2SO_4 donne deux groupes de sels: les sels neutres (dits *sulfates* ou *tétraoxosulfates*) et les sels acides (dits *hydrogénosulfates* ou *hydrogénotétraoxosulfates*), ces derniers n'ont été isolés à l'état solide que pour un petit nombre de métaux monovalents (comme Na, K, etc.). Les sels de l'acide sulfurique sont pour la plupart incolores, bien cristallisés et solubles aisément dans l'eau. Parmi les dérivés des métaux les plus communs moins solubles sont $CaSO_4$ et $PbSO_4$, alors que $BaSO_4$ ne se dissout pratiquement pas.

Au point de vue de leur comportement vis-à-vis de la chaleur, les sulfates peuvent être subdivisés en deux groupes: les uns (notamment les sels de Na, K, Ba) ne se décomposent pas même à 1 000°, d'autres (comme les sels de Cu, Al, Fe) se décomposent en oxyde métallique et en SO_3 à des températures beaucoup plus basses. Certains sulfates contenant l'eau de cristallisation étaient appelés jadis *couperoses*: couperose bleue $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, couperose verte $FeSO_4 \cdot 7H_2O$.

De nombreux sels de H_2SO_4 trouvent de larges applications techniques, qui sont particulièrement nombreuses pour l'acide sulfurique même, consommé en quantités énormes dans les industries chimique, pétrolière, métallurgique, etc.

Pour la fabrication industrielle de l'acide sulfurique on emploie actuellement deux procédés: celui des *chambres de plomb* et celui *de contact*. La principale matière première dans les deux procédés est le dioxyde de soufre obtenu par combustion du soufre à l'air (Etats-Unis) ou par grillage d'un minerai riche en soufre, notamment la pyrite de fer FeS_2 (comme dans la plupart des pays européens, l'U.R.S.S. y compris). Dans la synthèse industrielle on utilise aussi SO_2 contenu dans les gaz résiduaires des usines métallurgiques (qui élaborent le cuivre et le zinc).

Pour griller la pyrite dans les usines d'acide sulfurique, on se sert de fours mécaniques spéciaux. Le grillage s'effectue d'après la réaction

$$4FeS_2 + 11O_2 = 2Fe_2O_3 + 8SO_2 + 815 \text{ kcal}$$

La température du four atteint 800-900°.

Le gaz de départ ordinaire utilisé dans la préparation de l'acide sulfurique contient environ 9 % de SO_2, 10 % de O_2 et 80 % de N_2. Quand on se sert pour le grillage de la pyrite de l'air enrichi en oxygène, la concentration de SO_2 s'accroît. C'est ainsi que l'utilisation de 45 % d'oxygène porte la concentration de SO_2 à 16 %. La mise en œuvre de ces gaz enrichis dans la fabrication de l'acide sulfurique permet d'accroître sensiblement le rendement.

Le procédé des *chambres de plomb* remonte au XVIIIe siècle. Au point de vue chimique il se ramène aux réactions suivantes

$$\text{I. } SO_2 + H_2O + NO_2 = H_2SO_4 + NO \qquad \text{II. } 2NO + O_2 = 2NO_2$$

La première équation montre que le dioxyde d'azote NO_2 qui sert d'oxydant est réduit en oxyde d'azote NO, tandis que ce dernier au contact de l'oxygène de l'air se retransforme d'après la deuxième équation en dioxyde. Ainsi, NO joue le rôle de l'agent de transfert de l'oxygène et sert au fond de catalyseur dans l'oxydation de SO_2 par l'oxygène atmosphérique.

Jusqu'aux années vingt du XXe siècle ce procédé était effectué dans de grandes *chambres de plomb*. Actuellement, il est réalisé dans des *tours spéciales*. L'acide obtenu par ce procédé contient généralement 76 % de H_2SO_4. Il est pollué par certaines impuretés. Le principal consommateur de cet acide est l'industrie des engrais chimiques.

Le schéma de principe pour la fabrication de H_2SO_4 par le procédé des *tours* est représenté fig. 100. Les tours sont maçonnées en dalles céramiques antiacides, revêtues extérieurement de tôles d'acier. A l'intérieur, elles reçoivent un

remplissage non compact de céramiques antiacides. Les gaz venant du four à grillage de la pyrite *A* sont dépoussiérés dans l'électrofiltre *B*. Ils sont ensuite admis dans les tours de fabrication *C* et *D* où ils rencontrent la solution d'oxydes d'azote dans de l'acide sulfurique concentré qui ruisselle à contre-courant. Cette solution est caractérisée par les équilibres suivants:

$$NO + NO_2 + 2H_2SO_4 \rightleftarrows N_2O_3 + 2H_2SO_4 \rightleftarrows 2SO_2(OH)ONO + H_2O$$

Ainsi, la solution contient aussi bien des oxydes d'azote chimiquement liés (sous la forme de $SO_2(OH)ONO$, c'est-à-dire d'hydrogénosulfate de nitrosyle) que des oxydes simplement dissous. Il faut noter que l'oxydation de SO_2 n'est réalisée que par ces derniers. Quand on élève la température, les équilibres indiqués se déplacent à gauche, quand on baisse la température, ils se déplacent à droite.

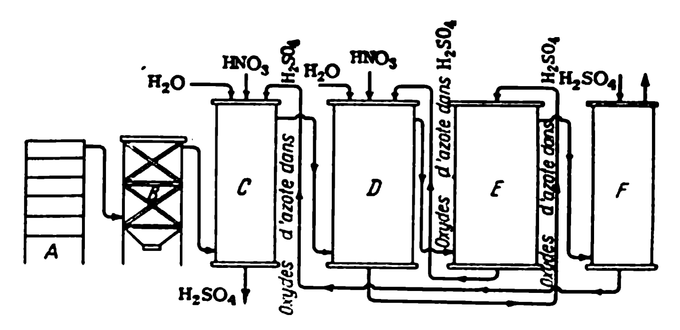


Fig. 100. Fabrication de l'acide sulfurique (procédé des tours)

Dans les tours de fabrication où sont admis les gaz chauds (ainsi que l'eau) l'hydrogénosulfate de nitrosyle se décompose entièrement, et l'on assiste à l'oxydation de tout le dioxyde de soufre introduit. La production finie est prélevée à partir de la première tour (*C*). Les tours d'absorption *E* et *F* servent à capter et à dissoudre les oxydes d'azote réadmis dans les tours de fabrication. Les gaz d'échappement (l'azote libre, etc.) sont évacués par la partie supérieure de la dernière tour d'absorption *F*. La circulation des gaz dans le circuit est entretenue au moyen d'une soufflante puissante. Pour compenser une certaine perte en oxydes d'azote, on introduit l'acide nitrique dans les tours de fabrication.

Un autre procédé moderne de fabrication de l'acide sulfurique, le procédé *de contact*, n'a été mis au point dans l'industrie qu'à la fin du XIXe siècle. Il repose sur la réaction suivante

$$2SO_2 + O_2 \rightleftarrows 2SO_3 + 46 \text{ kcal}$$

En présence d'un catalyseur à base de platine, vers 400° elle se déroule de gauche à droite presque à fond. SO_3 formé est absorbé dans de l'acide sulfurique concentré (dilué ensuite à la concentration requise). Les frais de fabrication d'après le procédé de contact sont un peu plus élevés que dans le procédé des chambres de plomb, cependant, l'acide sulfurique peut être obtenu aussi concentré que

l'on veut et à un degré de pureté très supérieur. Cette dernière qualité est due aux opérations préalables d'épuration méticuleuse des gaz se formant au cours du grillage de la pyrite, cette épuration est une condition essentielle pour le fonctionnement normal du catalyseur. Les principaux consommateurs de l'acide sulfurique obtenu par le procédé de contact sont les diverses industries chimiques, ainsi que les raffineries de pétrole.

Le schéma de principe pour la fabrication de l'acide sulfurique par le procédé de contact est représenté fig. 101. Les gaz formés dans le four *A* traversent consécutivement l'électrofiltre sec *B*, la tour d'humidification *C*, l'électrofiltre humide *D*, la tour de séchage *E*, le four de contact *F* qui contient un catalyseur et la tour d'absorption *G*. On prélève à la partie inférieure de cette der-

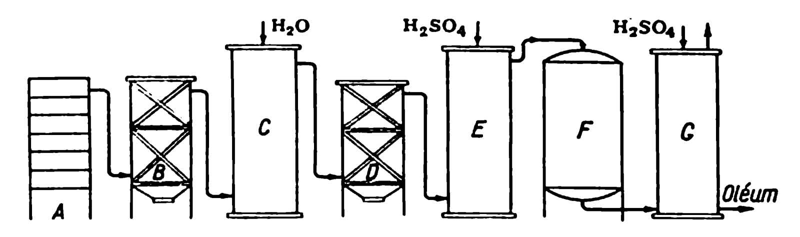


Fig. 101. Fabrication de l'acide sulfurique (procédé de contact)

nière l'oléum produit, tandis qu'on évacue par le haut les gaz d'échappement (l'azote, etc.). La plupart des ateliers utilisant le procédé de contact travaillent actuellement non plus avec des catalyseurs à base de platine, mais avec ceux au vanadium (V_2O_5 avec additifs variés) moins onéreux.

Les solutions de SO_3 dans l'acide sulfurique fument à l'air par suite des émanations des vapeurs de trioxyde de soufre. Aussi l'acide sulfurique contenant SO_3 en solution s'appelle-t-il acide *fumant* (ou *oléum*). Etant donné que H_2SO_4 dissout l'anhydride sulfurique en toutes proportions, la composition de l'oléum exprimée par la formule $H_2SO_4 \cdot xSO_3$ peut être extrêmement variée. Lorsque $x = 1$ il se forme des cristaux incolores d'*acide disulfurique* ou *pyrosulfurique* $H_2S_2O_7$, dont la structure peut être exprimée par la formule développée:

$$HO-SO_2-O-SO_2-OH$$

L'acide disulfurique (F 35°) est employé dans l'industrie de divers produits organiques. Ses sels dits *disulfates* peuvent être obtenus notamment en chauffant les hydrogénosulfates correspondants:

$$2KHSO_4 = H_2O\uparrow + K_2S_2O_7$$

Ce sont des corps cristallins incolores qui se retransforment sous l'action de l'eau en hydrogénosulfates.

Si on soumet à l'électrolyse une solution concentrée d'hydrogénosulfate de potassium, on observe à la cathode un dégagement d'hydrogène et une accumulation de KOH, tandis qu'à l'anode d'après le schéma

$$2HSO_4^- - 2\ominus = H_2S_2O_8$$

il se forme l'*acide peroxodisulfurique*. Le *peroxodisulfate de potassium* $K_2S_2O_8$ qui se forme par neutralisation subséquente est peu soluble et se dépose pour cette raison en cristaux incolores. La plupart

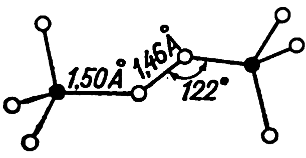


Fig. 102. Structure de l'ion $S_2O_8^{2-}$

d'autres sels de l'acide peroxodisulfurique sont facilement solubles dans l'eau. Tous les peroxodisulfates sont des *oxydants énergiques*. C'est ainsi que le cuivre réagit lentement avec $K_2S_2O_8$ d'après l'équation

$$Cu + K_2S_2O_8 = CuSO_4 + K_2SO_4$$

L'acide peroxodisulfurique libre se présente sous forme de cristaux incolores, fusibles à 65° avec décomposition. Il possède des propriétés *oxydantes* extrêmement fortes et charbonne à son contact non seulement le papier, le sucre, etc., mais encore la paraffine. La constitution de l'acide persulfurique est exprimée par la formule développée:

$$HO-SO_2-O-O-SO_2-OH$$

montrant qu'il contient une chaîne de peroxyde. La structure spatiale de l'ion $S_2O_8^{2-}$ qui lui correspond est représentée fig. 102. Chaque moitié de cette figure prise séparément correspond à la constitution d'un ion sulfate.

Par réaction de $H_2S_2O_8$ avec l'eau oxygénée concentrée d'après l'équation

$$H_2S_2O_8 + H_2O_2 = 2H_2SO_5$$

il se forme l'*acide peroxosulfurique* qui correspond par sa constitution à l'acide sulfurique dans lequel un hydroxyle est remplacé par un groupement OOH. Cet acide se présente sous forme de cristaux incolores (F +45° avec décomposition). L'acide peroxosulfurique est un *oxydant* encore plus fort que l'acide peroxodisulfurique et son interaction avec de nombreux corps organiques (notam-

ment avec le benzène) s'accompagne d'une explosion. Les sels de H_2SO_5 sont peu stables. Il y figure comme un monoacide.

§ 2. **Catalyse.** Ainsi qu'on le voit d'après le paragraphe précédent, les deux procédés de fabrication de l'acide sulfurique, produit essentiel de l'industrie chimique, reposent sur la catalyse. Cette dernière présente une importance telle qu'il convient de s'y arrêter un peu plus en détail.

Bien que quelques idées concernant l'influence de corps « étrangers » sur le déroulement des phénomènes chimiques remontent au XVII[e] siècle, l'essor rapide des théories catalytiques ne date que du siècle en cours. On pourrait définir la notion de catalyseur sous la forme qui a été déjà indiquée plus haut (II, § 3): on appelle *catalyseur un corps qui accélère une réaction et qui reste invariable au point de vue chimique après cette dernière.*

Parfois, lorsqu'on ajoute de faibles quantités d'une substance étrangère, la réaction *ralentit* fortement. Un corps agissant de cette manière porte le nom d'*inhibiteur* (c'est-à-dire de ralentisseur) de la réaction donnée. Son rôle se ramène soit à supprimer l'action de catalyseurs qui se trouvent simultanément en présence (en se combinant chimiquement à eux ou en s'y adsorbant), soit à transformer en une forme inactive (*désactiver*) les particules les plus énergiques des réactifs qui conditionnent la marche rapide des phénomènes.

Toute la variété de phénomènes catalytiques peut être ramenée à deux cas généraux: celui de la *catalyse homogène* et celui de la *catalyse hétérogène*. Le premier est caractérisé par le fait que les réactifs et le catalyseur appartiennent à une même phase, dans le deuxième, les corps appartiennent à des phases différentes. Si l'ensemble du système est gazeux ou constitue une solution, on se trouve en présence de catalyse homogène. On y classe notamment la production de l'acide sulfurique par le procédé des chambres de plomb. Par contre, le procédé de contact est un exemple de catalyse hétérogène. C'est, en effet, un catalyseur solide qui accélère ici la réaction entre les corps gazeux.

On étudie généralement la chimie de la catalyse homogène en partant de la *théorie des combinaisons intermédiaires*. D'après cette théorie, les réactions suivantes qui par elles-mêmes se déroulent lentement:

$$A + B = AB \quad \text{ou} \quad CD = C + D$$

peuvent être sensiblement accélérées si on les mène par une « voie de détour », par l'intermédiaire de combinaisons beaucoup plus réactives des corps réagissants avec le catalyseur. En désignant le catalyseur par K, on obtient pour les deux processus deux sché-

mas suivants:

$$A+K=AK \qquad CD+K=CDK$$
$$AK+B=AB+K \quad \text{ou} \quad CDK=C+D+K$$

Comme on le voit d'après ces schémas, le catalyseur reste, après les réactions, inchangé au point de vue chimique. Dans de nombreux cas de catalyse homogène l'existence de combinaisons intermédiaires des corps réagissants avec le catalyseur a été prouvée expérimentalement.

Comme exemple illustrant la théorie des combinaisons intermédiaires on pourrait citer la fabrication de l'acide sulfurique par le procédé des chambres de plomb. Nous avons ici un phénomène lent:

$$O_2+2H_2SO_3=2H_2SO_4 \qquad (A+B=AB)$$

et des phénomènes rapides:

$$O_2+2NO=2NO_2 \qquad (A+K=AK)$$
$$2NO_2+2H_2SO_3=2H_2SO_4+2NO \qquad (AK+B=AB+K)$$

Outre l'importance qu'elle présente en chimie, la catalyse homogène joue un rôle considérable au point de vue biologique. Les organismes animaux et végétaux contiennent des enzymes, corps organiques de composition complexe qui jouent le rôle de catalyseurs dans divers phénomènes de la matière vivante. Elles exercent des actions très sélectives, chacune n'accélérant qu'un phénomène bien déterminé sans en influencer d'autres. A ce point de vue les enzymes surpassent les catalyseurs minéraux qui pour la plupart peuvent activer plusieurs réactions similaires au point de vue chimique.

Dans la chimie de la catalyse hétérogène c'est l'*adsorption* qui joue un rôle fondamental. Grâce à l'adsorption il se forme à la surface du catalyseur des zones de concentrations accrues des particules réagissantes, ce qui, par lui-même, conduit à l'accroissement de la vitesse de la réaction. Toutefois, un facteur de loin beaucoup plus important est l'*accroissement de l'activité chimique* des molécules adsorbées par comparaison à celles qui se trouvent dans leur état ordinaire. Cet accroissement, aussi bien que l'adsorption elle-même, est dû au champ de forces du catalyseur et se traduit par une augmentation rapide du taux des chocs « actifs » entre les particules réagissantes. Il s'ensuit une augmentation de la vitesse de la réaction.

L'action sélective du catalyseur se manifeste dans la catalyse hétérogène d'une manière aussi nette que dans la catalyse homogène. Cela entrave considérablement le choix du catalyseur pour une réaction donnée. Pour effectuer ce choix, on est obligé de procéder à de nombreux essais sur différents corps, car il n'existe pas encore d'indications théoriques d'ordre général sur le choix des catalyseurs.

Lorsque les réactifs renferment certaines impuretés dites *poisons catalytiques*, un catalyseur efficace au début perd son activité plus ou moins vite et cesse d'accélérer la réaction. Ces poisons catalytiques agissent de manière sélective en empoisonnant certaines surfaces et en laissant intactes d'autres. Ainsi, les poisons du platine sont HCN, H_2S, les dérivés de As, etc.

Il existe, d'autre part, des corps appelés *promoteurs* qui n'agissent pas, par eux-mêmes, sur une réaction donnée, mais l'accélèrent fortement, étant mélangés en petites quantités au catalyseur principal. Il est probable que ce fait est dû à la naissance de centres actifs nouveaux aux points de contact entre deux phases solides. L'action des promoteurs est aussi sélective que celle des poisons catalytiques. Pour les catalyseurs au platine on utilise fréquemment en tant que promoteurs Fe, Al et SiO_2.

Outre les phénomènes manifestement catalytiques, on a constamment affaire en chimie à des processus où les influences catalytiques se révèlent sous une forme implicite. On y range surtout les réactions en solutions dont la plupart sont fortement influencées par la nature du solvant utilisé. Le rôle catalytique de ce dernier se traduit essentiellement par l'affaiblissement des liaisons dans les molécules réagissantes, ce qui rend celles-ci beaucoup plus actives. Or, plus la molécule du solvant est polaire, plus son influence sur les particules des corps dissous s'accentue. Pour cette raison, les réactions en solutions se déroulent généralement d'autant plus vite que la polarité du solvant est plus prononcée.

Parmi les solvants usuels c'est l'eau qui est la plus polaire. Comme on l'a vu dans ce qui précède (V, § 4), son influence sur les liaisons intramoléculaires est si active que de nombreuses molécules polaires se dissocient en ions dont les réactions d'échange se déroulent de façon instantanée. Même sous forme de traces l'eau se conduit comme un catalyseur extraordinairement actif et universel. C'est ainsi qu'en l'absence totale d'eau, le chlore n'attaque pas les métaux, le fluorure d'hydrogène n'attaque pas le verre, le sodium et le phosphore ne s'oxydent pas à l'air, etc. De même, les traces de vapeur d'eau catalysent fortement les réactions de décomposition des différents corps, notamment de Cl_2O. On peut dire que si l'eau disparaissait subitement de la nature, nos idées sur les propriétés chimiques de nombreux éléments et corps composés seraient radicalement changées.

Un autre facteur important qui exerce souvent une action catalytique sous une forme implicite sont les *parois des récipients* dans lesquels se déroulent les phénomènes chimiques. Ces parois peuvent dans certains cas jouer le rôle de catalyseurs hétérogènes. Les réactions respectives vont se dérouler à des vitesses qui dépendront de la nature des matériaux qui auront servi à fabriquer le récipient.

C'est ainsi que l'hydrogène et l'oxygène commencent à réagir de façon marquée dans un récipient de verre dès 450°, tandis que dans un récipient en platine ils réagissent dès la température ordinaire. Si l'on fait l'obscurité, le mélange d'hydrogène et de fluor explose dans des récipients de verre dès la température de l'air liquide, alors que dans des récipients en argent il n'explose qu'à la température ambiante. Enfin, dans des récipients en magnésium métallique traités au préalable par le fluor ce mélange explose seulement à chaud.

Les phénomènes catalytiques jouent en chimie et biologie un rôle de premier plan. Il découle, en effet, de ce que nous venons d'exposer que les influences catalytiques se manifestent d'une façon plus ou moins explicite dans presque toutes les réactions chimiques. Il en va de même pour presque tous les phénomènes qui se déroulent au sein d'un organisme vivant. Après une étude approfondie, on a trouvé qu'ils sont liés à des actions catalytiques. Plusieurs procédés fondamentaux de l'industrie chimique reposent, dès à présent, sur la catalyse, et cette dernière gagne chaque année des domaines d'application nouveaux. On peut affirmer que la catalyse sera l'une des principales voies que suivra à l'avenir l'industrie chimique.

§ 3. Sous-groupe du sélénium. La teneur de l'écorce terrestre en *sélénium* n'est que de $1 \cdot 10^{-5}$ %, celle en *tellure*, de $1 \cdot 10^{-7}$ % et celle en *polonium*, de $2 \cdot 10^{-15}$ % seulement. Ce dernier se range parmi les éléments les moins abondants dans la nature. Il est radioactif et au point de vue chimique n'a pratiquement pas été étudié.

Une particularité du sélénium et du tellure est qu'ils se présentent en commun avec des métaux comme Pb, Cu, Hg, Ag et Au. A l'état isolé les minéraux de Se et de Te sont très rares. Ordinairement, on les trouve comme impuretés dans des minéraux analogues du soufre.

Les principales sources d'extraction du sélénium et du tellure sont les résidus de la fabrication de l'acide sulfurique (poussières des carneaux et des chambres de dépoussiérage, boues des tours), ainsi que les sédiments qui se forment lors de l'affinage du cuivre par voie électrolytique. La production annuelle du sélénium dans le monde est évaluée à quelques centaines de tonnes, celle du tellure, à quelques dizaines de tonnes.

Pour extraire Se et Te à partir des résidus industriels, on fait passer ces deux éléments à l'état tétravalent en les réduisant ensuite par le dioxyde de soufre. Cette réduction est initialement effectuée dans de l'acide chlorhydrique 10 à 12 N, seul le sélénium étant libéré. Après une forte dilution par l'eau, c'est le tellure qui se sépare.

En se séparant des solutions de leurs dérivés, le sélénium et le tellure se déposent sous forme de poudre, de couleur respectivement rouge et brune (ce sont Se et Te dits *amorphes*). Cependant, ce sont les variétés cristallines qui sont les plus typiques de ces corps et dont certaines propriétés sont confrontées dans ce qui suit avec celles de l'oxygène et du soufre. Les deux éléments sont stables à l'air et insolubles dans l'eau. Toutes les combinaisons du sélénium sont très toxiques.

On connaît pour le sélénium et le tellure plusieurs variétés allotropiques qui jusqu'ici ont été peu étudiées. Le sélénium est utilisé essentiellement pour la fabrication des redresseurs de courant alternatif et de nombreux appareils à semi-conducteurs, le tellure est employé dans la fabrication de câbles gainés de plomb. Les additions de tellure (jusqu'à 0,1 %) augmentent sensiblement la dureté et l'élasticité du plomb. Le plomb additionné de tellure s'avère également plus stable vis-à-vis des facteurs chimiques variés.

Elément	Dans les conditions ordinaires		Point de fusion (°C)	Point d'ébullition (°C)	Densité relative à l'état solide
	Etat	Couleur			
O	gaz	incolore	—218	—183	1,3
S	solide	jaune	119	445	2,1
Se	»	gris	220	680	4,8
Te	»	gris argenté	450	1 390	6,2

Au point de vue chimique le sélénium et le tellure ressemblent beaucoup au soufre. Parmi les éléments non métalliques c'est avec le fluor et le chlore qu'ils réagissent le plus énergiquement, tandis qu'avec l'oxygène (tout comme le soufre) ils ne s'unissent qu'après chauffage préalable. Seul le sélénium réagit partiellement à des températures élevées avec l'hydrogène gazeux, alors que le tellure ne se combine pas directement à cet élément. Chauffés, Se et Te donnent avec de nombreux métaux des *séléniures* et des *tellurures* analogues aux sulfures (exemples: K_2Se, K_2Te).

En faisant agir des acides dilués sur Se et Te, on forme le séléniure d'hydrogène H_2Se et le tellurure d'hydrogène H_2Te. Ces deux corps sont des gaz incolores, possédant des odeurs caractéristiques assez désagréables. Leur solubilité dans l'eau est approximativement la même que celle du sulfure d'hydrogène, les solutions présentant une réaction acide nettement marquée.

Certaines propriétés des corps considérés sont confrontées dans le tableau ci-dessous et sur la fig. 103 avec les propriétés analogues

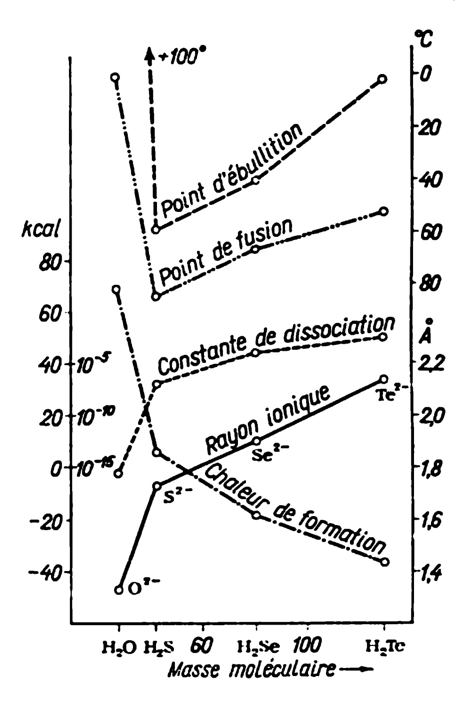


Fig. 103. Propriétés des combinaisons hydrogénées des éléments du groupe VI

de H_2O et H_2S. Pour donner une idée des dimensions des molécules correspondantes, on a également indiqué les rayons ioniques de E^{2-}.

Corps	Chaleur de formation kcal/mole	Point de fusion (°C)	Point d'ébullition (°C)	Constante de dissociation (K_1)	Rayon ionique de E^{2-} (Å)
H_2O	68,5	0	100	$2\cdot10^{-16}$	1,32
H_2S	5	—86	—60	$9\cdot10^{-8}$	1,74
H_2Se	—19	—66	—41	$1\cdot10^{-4}$	1,91
H_2Te	—34	—51	—2	$2\cdot10^{-3}$	2,11

On voit d'après ce tableau que H_2Se et H_2Te sont des acides plus forts que l'acide acétique ($K = 2\cdot10^{-5}$). Les deux combinaisons

(notamment H_2Te) sont *très instables* et se décomposent facilement. L'oxygène de l'air les oxyde graduellement à l'état gazeux et surtout en solutions dès la température ordinaire. D'une façon générale, les propriétés *réductrices* caractérisent H_2Se et H_2Te encore plus que le sulfure d'hydrogène.

Toutes les combinaisons *halogénées* de sélénium et de tellure peuvent être obtenues par interaction des éléments. On connaît les halogénures suivants:

Composition	SeF_6	SeF_4	$SeCl_4$	Se_2Cl_2	$SeBr_4$	Se_2Br_2	
Etat	gaz	liquide	solide	liquide	solide	liquide	
Couleur . .	incolore	incolore	incolore	jaune	jaune	rouge	
Composition	TeF_6	TeF_4	$TeCl_4$	$TeCl_2$	$TeBr_4$	$TeBr_2$	TeI_4
Etat	gaz	solide	solide	solide	solide	solide	solide
Couleur . .	incolore	incolore	incolore	vert	orangé	brun	gris-noir

Par leurs caractères les halogénures de sélénium ressemblent aux dérivés correspondants du soufre, le type E_2Hal_2 dans ce cas étant moins stable et le type $EHal_4$, plus stable.

Les halogénures de tellure diffèrent sensiblement des dérivés du soufre. C'est ainsi que TeF_6 est assez facilement décomposé par l'eau, et TeI_4 se forme quand on broie les deux éléments au mortier en présence de cette dernière (alors que les iodures de sélénium et de soufre n'ont pas encore été préparés).

Chauffés dans un courant d'air, le sélénium et le tellure brûlent avec formation de *dioxydes*. Ces derniers sont des corps cristallins, incolores qui se distinguent nettement entre eux par leur solubilité dans l'eau: celle de SeO_2 est très élevée, tandis que celle de TeO_2 est très faible.

Tout comme SO_2, les dioxydes de sélénium et de tellure sont des *anhydrides d'acides*: quand on les dissout dans l'eau, on obtient respectivement les *acides sélénieux* H_2SeO_3 et *tellureux* H_2TeO_3. Ces acides sont un peu moins dissociés que l'acide sulfureux.

Les sels de l'acide sélénieux (*sélénites*) peuvent être obtenus en neutralisant les solutions de H_2SeO_3, les sels de l'acide tellureux (*tellurites*), par dissolution de TeO_2 dans les bases. Les sels des deux acides possèdent généralement des propriétés analogues à celles des sulfites correspondants.

Alors que les propriétés réductrices du soufre tétravalent sont plus caractéristiques que ses propriétés oxydantes, Se^{IV} et Te^{IV} se laissent assez facilement réduire en Se et en Te élémentaires:

$$H_2EO_3 + 2SO_2 + H_2O = 2H_2SO_4 + E$$

Par contre, le passage du sélénium et du tellure à l'état hexavalent s'effectue seulement sous l'action des oxydants les plus forts.

L'acide sélénieux ($K_1 = 2 \cdot 10^{-3}$, $K_2 = 5 \cdot 10^{-9}$) peut être obtenu d'après la réaction

$$3Se + 4HNO_3 + H_2O = 3H_2SeO_3 + 4NO$$

Ses propriétés oxydantes sont assez modérées. C'est ainsi qu'il oxyde I', mais ne peut oxyder Br'. Parmi les sels de H_2SeO_3 il faut noter le sélénite d'argent difficilement soluble, de formule Ag_2SeO_3.

L'acide tellureux ($K_1 = 2 \cdot 10^{-3}$, $K_2 = 1 \cdot 10^{-8}$) n'a pas été isolé à l'état libre. Ses propriétés oxydantes sont exprimées plus faiblement que celles de l'acide sélénieux. C'est ainsi qu'il oxyde SO_2, alors que I' n'est pas oxydé. Le caractère amphotère de l'acide tellureux se manifeste lorsqu'on dissout TeO_2 dans les acides forts concentrés. Il se forme des sels de tellure tétravalent:

$$TeO_2 + 4HI \rightleftarrows TeI_4 + 2H_2O$$

Lorsqu'on oxyde H_2SeO_3 ou H_2TeO_3, notamment d'après le schéma :

$$5H_2EO_3 + 2HClO_3 = 5H_2EO_4 + Cl_2 + H_2O$$

il se forme respectivement l'*acide sélénique* H_2SeO_4 et l'*acide tellurique* H_2TeO_4. Ces deux acides sont des corps cristallins, incolores. bien solubles dans l'eau. La force de l'acide sélénique est approximativement égale à celle de l'acide sulfurique, alors que l'acide tellurique est un acide très faible.

Les sels de l'acide sélénique (dits *séléniates*) ressemblent aux sulfates correspondants. Par contre, les sels de l'acide tellurique (dits *tellurates*) se distinguent essentiellement de ceux-ci. C'est ainsi que $BaTeO_4$ se sépare de la solution avec son eau de cristallisation et se dissout aisément dans le chlorure d'hydrogène. Seuls les tellurates des métaux monovalents les plus actifs se dissolvent bien dans l'eau.

Les deux acides considérés sont des *oxydants actifs* qui réagissent notamment avec HCl comme suit:

$$H_2EO_4 + 2HCl \rightleftarrows H_2EO_3 + Cl_2 + H_2O$$

En milieu acide l'équilibre se déplace à droite et en milieu basique, à gauche.

L'acide sélénique libre ($K_2 = 1 \cdot 10^{-2}$) s'obtient le plus facilement en traitant une suspension de Ag_2SeO_3 par l'eau de brome. Cette réaction se déroule d'après l'équation

$$Ag_2SeO_3 + Br_2 + H_2O = 2AgBr \downarrow + H_2SeO_4$$

L'acide tellurique ($K_1 = 2 \cdot 10^{-8}$, $K_2 = 5 \cdot 10^{-11}$) peut s'obtenir par réaction du tellure amorphe avec H_2O_2. Il se dégage sous forme d'un hydrate cristallisé incolore $H_2TeO_4 \cdot 2H_2O$. Comme dans le cas de l'acide iodique (VII, § 4), les atomes d'hydrogène de l'eau

qui entre dans la composition de cet hydrate cristallisé peuvent être substitués par un métal. On connaît notamment les sels de composition Ag_6TeO_6 et Hg_3TeO_6 qui correspondent à l'*acide orthotellurique* H_6TeO_6.

Quand on chauffe H_2TeO_4 jusqu'à 300°, l'eau s'élimine, et il reste une poudre jaune du *trioxyde de tellure* TeO_3. Si l'on continue à chauffer, cet oxyde se décompose en TeO_2 et en oxygène. Le trioxyde de tellure est pratiquement insoluble dans l'eau et dans les acides et bases dilués. Toutefois, les solutions concentrées de bases dissolvent cet oxyde avec formation des tellurates correspondants.

Pendant longtemps on ne réussissait pas à obtenir le *trioxyde de sélénium* SeO_3. On l'a préparé assez récemment par interaction de K_2SeO_4 avec un excès de SO_3. Il se présente sous forme de cristaux incolores (F 118°) bien solubles dans l'eau avec laquelle ces cristaux forment l'acide sélénique.

§ 4. Sous-groupe du chrome. Au point de vue de leur teneur dans l'écorce terrestre, le *chrome* ($6\cdot10^{-3}$ %), le *molybdène* ($3\cdot10^{-4}$ %) et le *tungstène* (wolfram) ($6\cdot10^{-4}$ %) sont des éléments assez abondants. Ils se rencontrent exceptionnellement à l'état combiné.

Le principal minerai de chrome est la *chromite* naturelle ou *fer chromé* ($FeO\cdot Cr_2O_3$). Parmi les minerais de molybdène le plus important est la *molybdénite* (MoS_2). Les principaux minerais de tungstène sont la *wolframite* ($x FeWO_4\cdot y MnWO_4$) et la *scheelite* ($CaWO_4$).

La production mondiale du chrome est d'environ 2 millions de tonnes par an, tandis que le molybdène et le tungstène sont produits annuellement chacun à raison de 30 000 tonnes.

Dans la préparation des éléments du sous-groupe du chrome, le problème essentiel consiste à isoler leurs oxydes. A cet effet, on utilise généralement les processus suivants: on fait fondre la chromite avec le carbonate de sodium en présence d'oxygène:

$$4(FeO\cdot Cr_2O_3) + 8Na_2CO_3 + 7O_2 = 2Fe_2O_3 + 8Na_2CrO_4 + 8CO_2$$

après quoi on transforme Na_2CrO_4, isolé de l'alliage, en $Na_2Cr_2O_7$ d'après le schéma:

$$2Na_2CrO_4 + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + Na_2Cr_2O_7$$

On réduit ce dernier en Cr_2O_3 par du charbon:

$$Na_2Cr_2O_7 + 2C = Cr_2O_3 + Na_2CO_3 + CO$$

Le tungstate de sodium obtenu à partir de wolframite par fusion analogue avec le carbonate sodique suivant les réactions

$$4FeWO_4 + 4Na_2CO_3 + O_2 = 4Na_2WO_4 + 2Fe_2O_3 + 4CO_2$$

et

$$6MnWO_4 + 6Na_2CO_3 + O_2 = 6Na_2WO_4 + 2Mn_3O_4 + 6CO_2$$

est décomposé par l'acide chlorhydrique. On chauffe ensuite H_2WO_4 séparé jusqu'à ce qu'il se transforme en WO_3.

On transforme la molybdénite en MoO_3 en la grillant suivant la réaction

$$2MoS_2 + 7O_2 = 4SO_2 + 2MoO_3$$

Comme dans le cas du manganèse on élabore le plus souvent à partir des minerais de Cr, Mo et W non pas les métaux purs, mais leurs alliages de fer (à faible teneur de ce dernier).

Pour isoler le chrome élémentaire, il est commode de partir du mélange de son oxyde (Cr_2O_3) et de la poudre d'aluminium. La réaction amorcée par chauffage se réalise d'après l'équation

$$Cr_2O_3 + 2Al = Al_2O_3 + 2Cr$$

Le molybdène et le tungstène peuvent être obtenus par réduction de leurs oxydes à des températures très élevées sous l'action du carbone ou de l'hydrogène.

A l'état massif, les éléments du sous-groupe du chrome sont des métaux brillants, blanc grisâtre. Leurs constantes essentielles sont résumées ci-après:

Propriétés	Cr	Mo	W
Densité relative	7,2	10,3	19,3
Point de fusion (°C) . .	1 900	2 625	3 410
Point d'ébullition (°C)	2 500	4 800	5 370
Conductivité électrique (Hg = 1)	7	20	18

Le chrome technique ordinaire est le plus dur de tous les métaux, le molybdène et le tungstène ont une dureté beaucoup plus faible. A l'état très pur les métaux sont facilement usinables, mais deviennent fragiles en présence de traces d'impuretés. Cr, Mo et W dans les conditions normales sont tout à fait inertes vis-à-vis de l'air et de l'eau. Ils sont essentiellement utilisés dans l'industrie métallurgique pour l'élaboration des aciers spéciaux.

Le *chrome* sert non seulement d'élément d'addition pour aciers spéciaux. Il est employé pour le revêtement protecteur des pièces métalliques dont la surface doit présenter une forte résistance à l'usure (jauges, calibres, etc.). Pareil chromage s'effectue généra-

lement par voie électrolytique, l'épaisseur des pellicules de chrome déposées ne dépassant pas 0,005 mm. Le *molybdène* est essentiellement utilisé pour la fabrication de lampes électriques (où il s'emploie pour confectionner les supports de filaments). Le *tungstène*, métal le plus réfractaire et le moins volatil, est utilisé dans la fabrication des filaments de lampes électriques et des anticathodes de tubes à rayons X à grande puissance. Le tungstène joue un rôle exceptionnel dans la fabrication des carbures (alliages durs) employés pour pastiller les outils de coupe les plus variés, etc.

Dans les conditions normales tous les trois métaux ne réagissent d'une façon notable qu'avec le fluor. Toutefois, chauffés suffisamment, ils se combinent plus ou moins énergiquement à d'autres éléments non métalliques types. La propriété commune aux trois métaux est qu'ils ne réagissent pas chimiquement avec l'hydrogène.

En descendant le sous-groupe du chrome (de Cr à Mo et à W), on constate que l'activité chimique des métaux décroît. Cela se manifeste de façon particulièrement nette dans leur comportement vis-à-vis des acides.

Le chrome se dissout dans les acides HCl et H_2SO_4 dilués. Ces derniers ne réagissent pas avec le molybdène qui se dissout dans l'acide H_2SO_4 concentré chaud. Le tungstène est extrêmement stable vis-à-vis de tous les acides ordinaires et de leurs mélanges (excepté le mélange de HF et de HNO_3). La dissolution du molybdène et du tungstène s'effectue le plus aisément par fusion avec le nitrate et le carbonate de sodium:

$$E + 3NaNO_3 + Na_2CO_3 = Na_2EO_4 + 3NaNO_2 + CO_2 \uparrow$$

On connaît pour les éléments de ce sous-groupe des combinaisons correspondant à des valences variées, jusqu'à la valence VI. Parmi ces combinaisons, seuls les dérivés des éléments *hexavalents* et du *chrome trivalent* trouvent des applications tant soit peu importantes. Les dérivés du chrome sont plus utilisés que les autres.

Les dérivés les plus caractéristiques des éléments du sous-groupe du chrome sont ceux où ces éléments sont *hexavalents*. Parmi les *trioxydes* (EO_3) qui répondent à cette valence il ne se forme que MoO_3 incolore et WO_3 jaune clair quand on porte au rouge les métaux en présence de l'air. CrO_3 rouge foncé ne peut être obtenu que par voie indirecte. Tous ces trioxydes sont des solides dans les conditions normales.

Anhydride d'acides typique, CrO_3 se dissout facilement dans l'eau avec formation d'*acide chromique* H_2CrO_4 de force moyenne. L'*anhydride chromique* est très toxique. C'est un *oxydant* extrêmement fort. Vers 200° il se décompose:

$$4CrO_3 = 2Cr_2O_3 + 3O_2$$

Par contre, MoO_3 et WO_3 se volatilisent au-dessus de 1 000° sans se décomposer.

La solubilité dans l'eau de MoO_3 et WO_3 est très faible, mais ils se dissolvent dans les bases avec formation de sels des *acides molybdique* et *wolframique*. Ces derniers à l'état libre sont des poudres presque insolubles, de couleur blanche (H_2MoO_4) ou jaune (H_2WO_4). Chauffés, les deux acides perdent aisément leur eau et se transforment en trioxydes correspondants.

Dans la série Cr — Mo — W la force des acides H_2EO_4 va en diminuant rapidement. La plupart de leurs sels sont difficilement solubles dans l'eau. Parmi les dérivés des métaux les plus communs se dissolvent bien : les *chromates* de Na^+, K^+, Mg^{2+} et Ca^{2+}, les *molybdates* et les *wolframates* (tungstates) de Na^+ et K^+ seulement. Les chromates sont colorés en jaune clair (couleur de l'ion CrO_4^{--}), les molybdates et les wolframates sont incolores.

Par interaction de CrO_3 et de HCl gazeux il se forme le *chlorure de chromyle* CrO_2Cl_2, liquide rouge-brun (Eb 117°). Les combinaisons du type EO_2Cl_2 (solides dans les conditions normales) sont connues également pour Mo et W. Tous ces corps réagissent avec l'eau :

$$EO_2Cl_2 + 2H_2O \rightleftarrows EO_2(OH)_2 + 2HCl$$

Dans le cas du chrome, l'équilibre est tout à fait déplacé à droite, c'est-à-dire que le chlorure de chromyle (tout comme SO_2Cl_2) est un chlorure d'acide typique. Les dérivés de Mo et de W sont hydrolysés beaucoup moins fortement, ce qui indique que les acides molybdique et wolframique présentent des caractères amphotères bien exprimés.

Les produits de la substitution totale de l'oxygène des trioxydes EO_3 par les halogènes ne sont connus que pour Mo et W. Les fluorures de ces éléments, MoF_6 (F 18°, Eb 35°) et WF_6 (F 2°, Eb 18°), sont incolores, facilement fusibles et très volatils. On a également obtenu le composé WCl_6 violet foncé (F 284°, Eb 337°).

Outre les acides du type H_2EO_4 il existe pour le chrome et ses analogues des acides répondant à la formule générale $H_2E_2O_7$ semblables par leur constitution à l'acide disulfurique. Le plus important parmi ces acides est l'*acide dichromique* $H_2Cr_2O_7$. Il n'est connu qu'en solutions, mais ses sels (*dichromates*), et surtout $K_2Cr_2O_7$ et $Na_2Cr_2O_7 \cdot 2H_2O$, sont les dérivés chromiques les plus courants qui servent de matières premières pour la préparation d'autres dérivés.

Tout comme l'ion $Cr_2O_7^{--}$, la plupart des dichromates ont une coloration rouge-orangé. Leur solubilité est plus élevée que celle des chromates correspondants. La solubilité des sels de sodium et de potassium est indiquée fig. 104.

Les solutions des dichromates donnent une réaction acide du fait que l'ion Cr_2O_7'' réagit avec l'eau:

$$H_2O + Cr_2O_7'' \rightleftarrows 2HCrO_4' \rightleftarrows 2H^{\cdot} + 2CrO_4''$$

Ainsi qu'on le voit d'après cette équation, quand on ajoute à la solution des acides (c'est-à-dire des ions $H^{\cdot}$) l'équilibre doit reculer à gauche, tandis que si l'on ajoute des bases (c'est-à-dire des ions OH') l'équilibre doit se déplacer à droite. Il s'ensuit qu'il est facile d'obtenir les chromates à partir des dichromates et inversement:

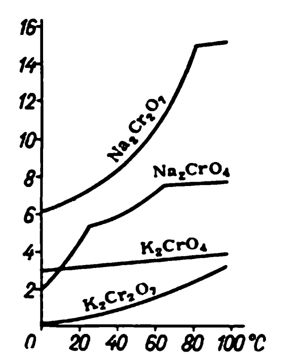


Fig. 104. Solubilité des chromates et des dichromates (mole/l de H_2O)

$$K_2Cr_2O_7 + 2KOH = 2K_2CrO_4 + H_2O$$
$$2K_2CrO_4 + H_2SO_4 = K_2SO_4 + K_2Cr_2O_7 + H_2O$$

Les sels des acides chromiques en milieu acide sont des *oxydants énergiques* (Cr^{VI} est réduit en Cr^{III}). C'est ainsi qu'à froid ils oxydent HI, tandis qu'à chaud ils peuvent oxyder même HBr et HCl. Les réactions se déroulent comme suit:

$$K_2Cr_2O_7 + 14HHal = 2KHal + 2CrHal_3 + 3Hal_2 + 7H_2O$$

Doué d'une activité oxydante très forte, le mélange en quantités égales d'une solution saturée de $K_2Cr_2O_7$ et de H_2SO_4 concentré (*mélange chromique*) est utilisé en laboratoire pour le nettoyage de la verrerie.

L'acide chromique ($K_1 = 2\cdot10^{-1}$ et $K_2 = 3\cdot10^{-7}$) est beaucoup plus faible que l'acide dichromique ($K_2 = 2\cdot10^{-2}$). Ce dernier est le représentant le plus simple des *isopolyacides* de formule générale $xH_2O\cdot yEO_3$ ($y > x$) connus sous forme de leurs sels. Outre les dichromates ($x = 1$, $y = 2$) on a obtenu des trichromates ($x = 1$, $y = 3$) et des tétrachromates ($x = 1$, $y = 4$). La formation d'*isopolysels* de ce genre ou plus compliqués est particulièrement caractéristique du molybdène et du tungstène.

Le type limite des isopolyacides ($y = \infty$) est représenté par les anhydrides libres correspondants. Parmi ceux-ci MoO_3 et WO_3 se forment quand on chauffe au rouge les métaux à l'air. Les cristaux de CrO_3 précipitent quand le mélange de solution à 10 % de $K_2Cr_2O_7$ et de H_2SO_4 concentré (rapport 4:1 en vol.) est abandonné à l'air libre.

Tous les termes du sous-groupe du chrome sont caractérisés par la formation des combinaisons *peroxydées* quand on les traite par H_2O_2. Dans le cas du chrome même, outre le *peroxyde* CrO_5 bleu, on connaît encore les *peroxochromates*, sels des acides $H_2Cr_2O_{12}$ et H_3CrO_8. Les résultats de leur étude témoignent en faveur des for-

mules développées suivantes:

```
O   O        O—O          O—O          O   O—O—H
|\ /|         \ /          \ /         |\ /
|Cr |    H—O—Cr—O—O—Cr—O—H      | Cr—O—O—H
|/||\|         / \          / \        |/ \
O || O       O—O          O—O          O   O—O—H
   O
```

Ainsi, la valence du chrome dans les deux *acides peroxochromiques* est différente. Les sels du premier sont colorés en bleu, alors que les sels du second sont rouges.

Les dérivés peroxydés de molybdène et de tungstène correspondent de préférence au type M_2EO_x, x variant de 5 à 8. Tous proviennent des éléments hexavalents et contiennent dans le radical acide de 1 à 4 groupes *peroxydes* —O—O— qui se substituent à différents atomes d'oxygène.

Ainsi qu'on l'a noté, parmi les dérivés de valences inférieures des éléments considérés, seules les combinaisons du chrome trivalent offrent une importance pratique. Le *sesquioxyde de chrome* Cr_2O_3 résulte de la combustion énergique du chrome dans l'oxygène. C'est un corps vert foncé, très réfractaire, insoluble non seulement dans l'eau mais encore dans les acides. Cr_2O_3 et les sels qui lui correspondent s'obtiennent en partant non pas du métal mais des dérivés du chrome hexavalent:

$$K_2Cr_2O_7 + 3SO_2 + H_2SO_4 = K_2SO_4 + Cr_2(SO_4)_3 + H_2O$$

En laboratoire il est commode de préparer le sesquioxyde de chrome par décomposition du dichromate d'ammonium. La réaction s'amorce quand on chauffe, mais se poursuit ensuite spontanément d'après l'équation

$$(NH_4)_2Cr_2O_7 = Cr_2O_3 + N_2 + 4H_2O$$

Le sesquioxyde de chrome peut être réduit à l'état soluble par fusion avec $NaNO_3$ et Na_2CO_3:

$$Cr_2O_3 + 3NaNO_3 + 2Na_2CO_3 = 2Na_2CrO_4 + 3NaNO_2 + 2CO_2\uparrow$$

Parmi les sels de chrome (à cation Cr^{3+}) le plus intéressant est l'*alun de chrome* $K_2SO_4 \cdot Cr_2(SO_4)_3 \cdot 24H_2O$, corps cristallin, violet sombre. En faisant agir NH_4OH sur la solution, on peut obtenir un précipité gris bleuâtre d'*hydroxyde de chrome* ou *hydroxyde chromeux*-III $Cr(OH)_3$, difficilement soluble dans l'eau. Ce dernier présente un caractère *amphotère*, très net. Il forme avec les acides des sels du sesquioxyde de chrome, tandis que sous l'action des bases fortes il donne des sels de l'*acide chromeux* $HCrO_2$, c'est-à-dire $Cr(OH)_3$ — H_2O avec anion CrO_2' qui se nomment *chromites*. Par exemple:

$$Cr(OH)_3 + 3HCl = CrCl_3 + 3H_2O$$
$$Cr(OH)_3 + KOH = KCrO_2 + 2H_2O$$

Ainsi, pour la partie dissoute de l'hydroxyde chromique on a simultanément les équilibres suivants:

$$Cr^{\cdot\cdot\cdot} + 3OH' \rightleftarrows Cr(OH)_3 \equiv H_3CrO_3 \rightleftarrows H^{\cdot} + CrO_2' + H_2O$$

Quand on additionne des acides ($H^{\cdot}$), ces équilibres se déplacent à gauche, tandis que si l'on ajoute des bases (OH'), ils reculent à droite. Quant à la dissociation électrolytique de $Cr(OH)_3$ dans les deux sens, elle est faible étant donné que les propriétés basiques et surtout acides de l'hydroxyde chromique sont peu marquées. Il s'ensuit que les sels du crome-III subissent en solutions une hydrolyse importante, alors que les chromites solubles en l'absence d'un excès d'alcali sont hydrolysés presque complètement. On pourrait citer comme exemple de chromite insoluble dans l'eau la chromite de fer $Fe(CrO_2)_2$ naturelle.

Si en milieu acide les dérivés du chrome-VI sont facilement réduits en sels de Cr^{3+}, les plus stables dans ces conditions, en milieu *alcalin*, par contre, les dérivés du chrome-III sont *oxydés* aisément jusqu'à l'état de chromates par les halogènes libres, le peroxyde d'hydrogène, etc.:

$$2KCrO_2 + 3Br_2 + 8KOH = 6KBr + 2K_2CrO_4 + 4H_2O$$

$$Cr_2(SO_4)_3 + 3H_2O_2 + 10NaOH = 3Na_2SO_4 + 2Na_2CrO_4 + 8H_2O$$

Toutefois, au contact de l'oxygène de l'air l'oxydation ne se réalise pas.

Le *chlorure de chrome*-II ($CrCl_2$) se forme par réaction du métal avec le chlorure d'hydrogène dans une atmosphère d'hydrogène. C'est un corps cristallin, incolore qui se dissout dans l'eau à laquelle il donne une coloration azurée. On a préparé également les sels: CrF_2 vert, $CrBr_2$ jaunâtre et CrI_2 rouge.

L'ion $Cr^{\cdot\cdot}$ est un réducteur si puissant qu'il est capable de déplacer l'hydrogène:

$$2Cr^{\cdot\cdot} + 2H^{\cdot} = 2Cr^{\cdot\cdot\cdot} + H_2 \uparrow$$

La solution de $CrCl_2$ dans le chlorure d'hydrogène est parfois utilisée pour l'absorption de l'oxygène. Cette réaction se déroule ainsi:

$$4CrCl_2 + O_2 + 4HCl = 4CrCl_3 + 2H_2O$$

En confrontant le soufre aux éléments des sous-groupes qui le suivent, on observe une concordance complète entre les résultats de l'expérience et les conditions imposées par la théorie des éléments isoélectroniques: dans les dérivés de *valence supérieure* l'analogie du soufre avec les éléments du sous-groupe du chrome est mieux exprimée qu'avec le sélénium et le tellure; par contre, dans les combinaisons de *valence inférieure*, on observe une telle analogie

dans la série S — Se — Te, alors que le chrome et les autres termes de son sous-groupe perdent toute similitude avec le soufre.

En effet, les acides H_2EO_4 sont caractéristiques de tous les éléments considérés. Toutefois, une diminution régulière de leur force ne s'observe que dans la série S — Cr — Mo — W (tandis que l'acide sélénique n'est pas plus faible que l'acide sulfurique). Les combinaisons du type EO_2Cl_2, caractéristiques du soufre et des termes du sous-groupe du chrome, n'existent pas dans les cas du sélénium et du tellure.

D'autre part, les combinaisons hydrogénées EH_2 typiques de S, Se, Te n'ont pas d'analogues dans le sous-groupe du chrome. De même les oxydes EO_2 et les acides dérivés H_2EO_3 sont similaires dans le cas de S, Se et Te; par contre, pour les éléments du sous-groupe du chrome les oxydes correspondants sont peu caractéristiques (et présentent plutôt des propriétés basiques).

IX

GROUPE V DE LA CLASSIFICATION PÉRIODIQUE

		7 **N** 14,0067	5 2
		15 **P** 30,9738	5 8 2
2 11 8 2	*23* **V** 50,942	*33* **As** 74,9216	5 18 8 2
1 12 18 8 2	*41* **Nb** 92,906	*51* **Sb** 121,75	5 18 18 8 2
2 11 32 18 8 2	*73* **Ta** 180,948	*83* **Bi** 208,980	5 18 32 18 8 2

Au point de vue des structures électroniques des *atomes neutres*, le groupe considéré peut être subdivisé en deux sous-groupes : l'un embrassant l'azote, le phosphore, l'arsenic et les analogues de ce dernier, l'autre, le vanadium et les éléments qui lui sont analogues.

Les atomes N — Bi ayant chacun dans la couche externe cinq électrons, on peut s'attendre à ce qu'ils manifestent la tendance à compléter cette couche jusqu'à l'octet. Toutefois, cette tendance doit se présenter moins brutalement que chez les éléments correspondants des groupes VI (O — Po) et VII (F — At) auxquels il ne manque pour compléter la couche externe à huit électrons que respectivement deux ou un électron. Il faut donc s'attendre à ce que les propriétés non métalliques du phosphore soient plus faiblement marquées que chez le soufre et le chlore. De plus, dans le groupe V la cession des électrons par les atomes neutres doit intervenir plus facilement et la stabilité des combinaisons oxygénées doit être plus élevée que celle des éléments des groupes VII et VI.

Tout comme les éléments du sous-groupe du chrome, le vanadium et ses analogues sont caractérisés par la présence dans la couche externe de deux électrons au plus, ce qui explique pourquoi ils ne font preuve d'aucune tendance à gagner d'autres électrons. D'autre part, on peut s'attendre à ce que dans leurs dérivés de valence supérieure le vanadium et ses analogues offrent des ressemblances avec le phosphore.

§ **1. Azote.** La teneur totale de l'écorce terrestre en azote est d'environ 0,03 %. Cet élément est essentiellement concentré dans l'atmosphère dont la masse principale (75,5 % en poids) est constituée de l'azote *libre* (N_2). Ses combinaisons organiques complexes sont les constituants importants de tous les organismes vivants. Après la mort de ces derniers et au cours des processus de décomposition il se forme des corps azotés plus simples qui peuvent s'accumuler dans des conditions favorables (surtout en l'absence d'humidité).

L'azote libre faisant partie de l'air atmosphérique, il suffit, pour l'obtenir, de le séparer de l'oxygène et d'autres constituants. On y parvient en évaporant graduellement l'air liquide dans des appareils spéciaux. On obtient parallèlement l'oxygène et les gaz rares.

En laboratoire l'azote peut être préparé en utilisant la réaction suivante

$$NH_4NO_2 = 2H_2O + N_2$$

qui évolue aisément quand on chauffe une solution concentrée de nitrite d'ammonium (ou un mélange de $NaNO_2 + NH_4Cl$).

L'azote est un gaz incolore et inodore (F —210°, Eb —196°). Sa solubilité dans l'eau est très faible: environ 2% en volume. Sa molécule diatomique ne se dissocie pas notablement en atomes, même à température très élevée.

L'azote libre est très inerte au point de vue chimique. Dans les conditions normales il ne réagit ni avec les éléments non métalliques, ni avec les métaux (à l'exception de Li). L'augmentation de la température accroît son activité principalement vis-à-vis des métaux dont certains s'unissent à lui pour former des *nitrures* (Mg_3N_2, etc.).

Les usages de l'azote libre sont assez limités. Le plus important est le remplissage des lampes électriques. Les *combinaisons* azotées ont une importance énorme en biologie, on s'en sert encore dans les industries variées. Les plus grands tonnages de corps azotés sont consommés par l'agriculture comme engrais chimiques, on les utilise également dans la fabrication des explosifs.

Une matière première essentielle pour la synthèse industrielle des corps azotés est l'azote libre de l'air. On le transforme en azote combiné par *synthèse de l'ammoniac* (créée en 1913).

L'application du principe de déplacement des équilibres à la réaction réversible

$$N_2 + 3H_2 \rightleftarrows 2NH_3 + 22 \text{ kcal}$$

montre que les conditions les plus favorables à la formation de l'ammoniac correspondent aux températures les plus basses et aux pressions les plus élevées. La fig. 105 représente les courbes qui

caractérisent l'état d'équilibre du système considéré dans des conditions différentes. Ainsi qu'on le voit d'après cette figure, les proportions avantageuses ne s'établissent qu'à des températures relativement basses sous fortes pressions. Toutefois, même à 700°, la vitesse de la réaction est si faible (et l'équilibre s'établit si lentement) qu'il ne peut être question d'utiliser la réaction au point de vue pratique. Par contre, à des températures plus élevées, lorsque l'état d'équilibre s'établit rapidement, la teneur en ammoniac du système devient infime. Ainsi, la réalisation technique du procédé considéré s'avérerait impossible : en effet, si l'on accélère l'*établissement* de l'équilibre en chauffant, on déplace l'*état* d'équilibre dans un sens défavorable.

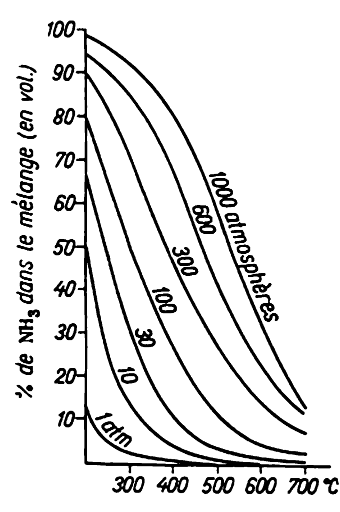


Fig. 105. Equilibre dans la synthèse de l'ammoniac à partir des éléments

Cependant, il existe un moyen pour accélérer l'établissement de l'équilibre *sans déplacer* en même temps ce dernier. Un tel moyen qui fournit souvent une aide précieuse est la mise en œuvre d'un catalyseur convenable. Dans le cas considéré, c'est le fer métallique (additionné de Al_2O_3 et de K_2O) qui s'est montré comme un catalyseur efficient.

Le schéma d'une installation industrielle pour la synthèse de l'ammoniac est représenté fig. 106. On conduit la réaction entre 400 et 550° (température du catalyseur) sous pressions de 100 à 1 000 atm. L'équilibre s'établit alors assez rapidement. Après séparation de l'ammoniac formé du mélange gazeux, on réintroduit ce dernier dans le cycle. Actuellement, la synthèse de l'ammoniac est le *principal* procédé industriel pour la production des combinaisons de l'azote.

Le procédé de la *cyanamide* élaboré en 1901 est beaucoup moins important au point de vue industriel. Ce procédé repose sur le fait qu'à des températures élevées le carbure de calcium (on l'obtient en chauffant au rouge un mélange intime de chaux et de charbon au four électrique) réagit avec l'azote libre :

$$CaC_2 + N_2 = CaCN_2 + C + 70 \text{ kcal}$$

La *cyanamide calcique* obtenue ($Ca = N - C \equiv N$) est une poudre grise (teinte due au carbone additionné). Sous l'action de la vapeur d'eau surchauffée (c'est-à-dire portée au-dessus de 100°) elle se décompose avec dégagement d'ammoniac :

$$CaCN_2 + 3H_2O = CaCO_3 + 2NH_3$$

Le four pour la fabrication de la cyanamide calcique est représenté fig. 107. C'est un corps cylindrique en matière réfractaire dans l'axe duquel passe un tube

muni à l'intérieur d'une résistance chauffante. Après le chargement du four en CaC_2 concassé, on le ferme hermétiquement et l'on y fait arriver l'azote. Etant donné que la formation de la cyanamide est exothermique, il suffit de porter le mélange initial à 800°, et la réaction se poursuit spontanément.

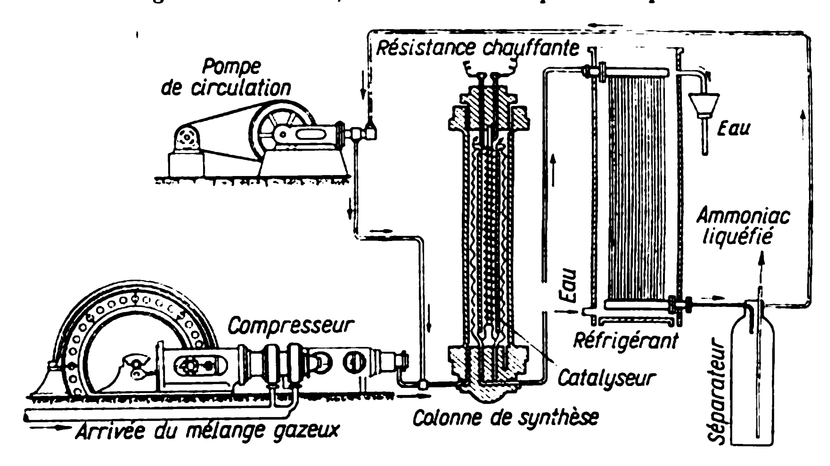


Fig. 106. Principe de la synthèse industrielle de l'ammoniac

La molécule de NH_3 a la forme d'une pyramide à base triangulaire (fig. 108). Etant donné que les électrons des liaisons N — H sont assez fortement décalés de l'hydrogène vers l'azote ($p_{NH} = 0{,}28$), la molécule d'ammoniac dans son ensemble est caractérisée par une forte polarité (longueur du dipôle 0,31 Å).

L'ammoniac est un gaz incolore (F —78°, Eb —33°), d'une odeur forte caractéristique. Sa solubilité dans l'eau est supérieure à celle de tous les autres gaz : un volume d'eau absorbe à 0° 1 200 volumes de NH_3 et à 20° 700 volumes. La solution concentrée commerciale a une densité relative de 0,91 et contient 25 % de NH_3 en poids.

Fig. 107. Four pour la fabrication de la cyanamide

Tout comme l'eau, l'ammoniac liquéfié est essentiellement associé par suite de la formation des liaisons hydrogène. C'est un bon solvant pour de nombreux corps minéraux et organiques.

Les phénomènes d'association dans l'ammoniac liquéfié expliquent sa chaleur de vaporisation considérable (5,6 kcal/mole). Etant donné que la température critique de NH_3 est élevée (+133°) et qu'en s'évaporant il prélève une grande quantité de chaleur sur le milieu ambiant, l'ammoniac liquéfié est un agent *frigorigène* efficace, assez fréquemment employé. Le schéma d'une machine

frigorifique est donné fig. 109. Lorsque le piston *A* se déplace à droite, l'ammoniac réchauffé par compression pénètre dans l'alambic *B* refroidi à l'extérieur par l'eau ou l'air. Après refroidissement l'ammoniac sous la pression qui règne déjà dans le système (7 à 8 atm) se liquéfie et s'écoule dans le récipient récepteur *C*. A la sortie de ce dernier, l'ammoniac liquide arrive à l'alambic *D* où il

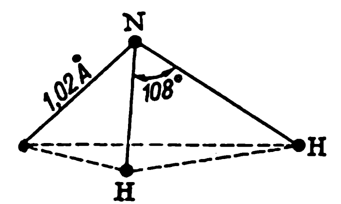


Fig. 108. Structure de la molécule d'ammoniac

s'évapore grâce à la dépression existant dans cette partie du système (due aux mouvements du piston *A*). La chaleur nécessaire à l'évaporation est prélevée sur l'espace environnant l'alambic *D*. Les répétitions du cycle entraînent un refroidissement continu de cet espace.

Pour étudier l'ammoniac au point de vue chimique, il est essentiel de considérer trois types de réactions auxquelles il donne lieu: les additions, les substitutions de l'hydrogène et les oxydations.

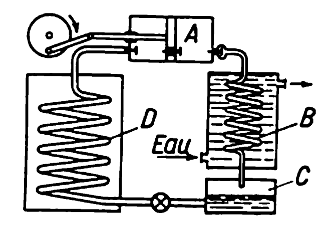


Fig. 109. Machine frigorifique

Ce sont les *réactions d'addition* qui sont les plus caractéristiques de l'ammoniac. C'est en réagissant avec de nombreux sels qu'il donne des *ammoniacates* cristallins de composition $CaCl_2 \cdot 8NH_3$, $CuSO_4 \cdot 4NH_3$, etc., semblables au point de vue de la formation et de la stabilité à des hydrates cristallisés.

Lors de la dissolution de l'ammoniac dans l'eau, il se forme partiellement l'*hydroxyde* d'*ammonium* (dit *ammoniaque*):

$$NH_3 + H_2O \rightleftarrows NH_4OH$$

Dans cette combinaison le radical *ammonium* (NH_4) joue le rôle d'un métal monovalent. Aussi la dissociation électrolytique de

NH_4OH se déroule-t-elle d'après le type basique:

$$NH_4OH \rightleftarrows NH_4^{\cdot} + OH'$$

En combinant les deux équations, on obtient un schéma général des équilibres qui ont lieu dans l'ammoniaque:

$$NH_3 + H_2O \rightleftarrows NH_4OH \rightleftarrows NH_4^{\cdot} + OH'$$

Etant donné ces équilibres, l'ammoniaque présente une odeur piquante caractéristique de l'ammoniac gazeux. La quantité d'ions OH' contenus dans cette solution étant relativement faible, NH_4OH est considéré comme une *base faible*.

L'addition des acides déplace les équilibres considérés à droite (par suite de l'entrée en combinaison des ions OH') et conduit à la formation de sels d'ammonium:

$$NH_4OH + HCl = H_2O + NH_4Cl$$

Ces sels s'obtiennent également par interaction directe de l'ammoniac avec les acides:

$$NH_3 + HCl = NH_4Cl$$

Tout comme l'ion ammonium NH_4^+, la plupart de ses sels sont incolores. Presque tous sont très solubles dans l'eau (fig. 110) et se dissocient fortement en solutions. Chauffés, les sels d'ammonium se décomposent assez facilement. Le caractère de leur décomposition dépend des propriétés de l'acide qui forme l'anion. Si cet acide est un oxydant, l'ammoniac s'oxyde comme dans la réaction suivante

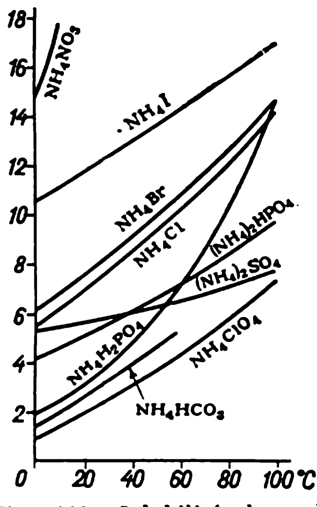


Fig. 110. Solubilité des sels d'ammonium (mole/l de H_2O)

$$NH_4NO_2 = 2H_2O + N_2$$

Si l'acide n'est pas un oxydant, le caractère de la décomposition dépend de sa volatilité à la température de décomposition. Les sels des acides non volatils (comme H_3PO_4) donnent lieu au dégagement de l'ammoniac. Si l'acide est volatil (comme HCl), par refroidissement il se recombine à NH_3. Le résultat d'une telle décomposition et de la recombinaison qui intervient ensuite est que le sel considéré (comme NH_4Cl) se sublime.

L'action de bases fortes sur les sels d'ammonium entraîne un dégagement d'ammoniac:

$$NH_4Cl + NaOH = NaCl + NH_4OH = NaCl + NH_3 + H_2O$$

On peut utiliser cette réaction pour préparer l'ammoniac au laboratoire, ainsi que pour détecter les ions NH_4^+ en solutions: on ajoute à celles-ci de l'alcali, et l'on détecte l'ammoniac libéré à son odeur ou à son action sur le papier de tournesol humide.

Les dérivés de l'ammonium ont un grand intérêt pratique. L'ammoniaque NH_4OH est l'un des réactifs chimiques les plus importants dont les solutions diluées sont parfois utilisées dans le ménage (pour la lessive et le détachage). Le chlorure d'ammonium réagit à haute température avec les oxydes des métaux en mettant à nu une surface métallique décapée. C'est sur cette propriété que repose son utilisation dans la soudure des métaux. En électrotechnique on emploie NH_4Cl dans les piles sèches. Le nitrate d'ammonium NH_4NO_3 sert de base pour la fabrication d'engrais azotés complexes et s'emploie également pour la préparation de certains explosifs. Le sulfate d'ammonium $(NH_4)_2SO_4$ est consommé en grandes quantités par l'agriculture en tant qu'engrais azoté. L'hydrogénocarbonate d'ammonium NH_4HCO_3 s'emploie pour la cuisson des pâtes (surtout en pâtisserie). Pareille utilisation s'explique par le fait qu'étant chauffé, il se décompose assez aisément d'après l'équation

$$NH_4HCO_3 = NH_3 + H_2O + CO_2$$

et les gaz qui s'échappent confèrent à la pâte la porosité nécessaire. Le sulfure d'ammonium $(NH_4)_2S$ est l'un des principaux réactifs de la chimie analytique. Les combinaisons d'ammonium jouent un rôle important dans certains procédés industriels de la chimie et s'emploient largement dans la pratique de laboratoire.

L'ammoniaque commerciale (dit aussi *alcali volatil*) renferme généralement près de 10 % de NH_3. Elle trouve des applications étendues en médecine. L'ingestion d'ammoniaque (de 3 à 10 gouttes par petit verre d'eau) ou l'inhalation de ses vapeurs servent à désenivrer des sujets en état d'ébriété très poussée. L'utilisation de petites quantités d'ammoniaque affaiblit l'effet des piqûres des insectes. Pour le détachage on se sert avec succès de compositions suivantes (en volume): a) 4 parties d'ammoniaque, 5 parties d'éther éthylique et 7 parties d'alcool éthylique; b) 10 parties d'ammoniaque, 7 parties d'alcool éthylique, 3 parties de chloroforme et 80 parties d'essence.

La décomposition explosive du nitrate d'ammonium se déroule essentiellement d'après l'équation

$$2NH_4NO_3 = 4H_2O + N_2 + O_2 + 57 \text{ kcal}$$

L'*ammonal* utilisé quelquefois dans le tir des mines est un mélange intime contenant 72 % de NH_4NO_3, 25 % d'aluminium en poudre et 3 % de charbon. Ce mélange n'explose qu'après amorçage par détonation.

Les réactions de *substitution de l'hydrogène* sont moins caractéristiques de l'ammoniac que les réactions d'addition considérées plus haut. Toutefois, à très haute température il est capable de substituer un *métal* à ses atomes d'hydrogène :

$$2Al + 2NH_3 = 2AlN + 3H_2$$

C'est en portant au rouge les métaux dans une atmosphère d'ammoniac que l'on obtient le plus souvent les *nitrures*. Ces derniers sont des corps solides, pour la plupart très stables à la chaleur. Les nitrures des métaux actifs vis-à-vis de l'eau sont plus ou moins facilement décomposés par l'eau avec un dégagement d'ammoniac :

$$Mg_3N_2 + 6H_2O = 3Mg(OH)_2 + 2NH_3$$

Les nitrures des métaux peu actifs vis-à-vis de l'eau sont généralement très stables.

Etant donné la non-volatilité des nitrures et leur insolubilité dans tous les solvants connus, il n'existe jusqu'ici aucune méthode permettant de déterminer leurs masses moléculaires. Pour cette raison, on ne connaît que les formules empiriques des nitrures. Dans nombre d'entre eux la valence apparente du métal est compatible avec ses valeurs ordinaires. Dans d'autres cas, la formule empirique indique la complexité de la structure moléculaire. On classe avec le premier type Mn_3N_2, avec le deuxième Cr_2N.

En substituant dans la molécule d'ammoniac les métaux à deux atomes d'hydrogène seulement, on obtient des *imidures*, tandis qu'en substituant les métaux à un seul hydrogène on obtient des *amidures*. Les premiers contiennent un radical divalent $=NH$ (dit groupement *imine*), les seconds, un radical monovalent $-NH_2$ (dit groupement *amine*). C'est ainsi qu'en faisant passer du NH_3 sec sur du sodium métallique à chaud il se forme d'après la réaction

$$2Na + 2NH_3 = 2NaNH_2 + H_2$$

l'*amidure de sodium* incolore, sel typique avec l'anion NH_2^-. Il est décomposé par l'eau :

$$NaNH_2 + H_2O = NH_3 + NaOH$$

L'amidure de sodium trouve des applications en synthèse organique.

Outre les dérivés des métaux on connaît des produits de substitution d'un halogène aux atomes d'hydrogène de l'ammoniac. On pourrait indiquer à titre d'exemple le *chlorure d'azote* NCl_3 qui s'obtient sous forme de gouttes huileuses de coloration jaune lorsqu'on fait agir le chlore sur une solution concentrée de chlorure d'ammonium :

$$NH_4Cl + 3Cl_2 = 4HCl + NCl_3$$

Les vapeurs de NCl_3 (F —27°, Eb +71°) possèdent une odeur désagréable. Chauffé au-dessus de 90° ou par choc, le chlorure d'azote se décompose en ses éléments avec explosion très violente.

Quand on fait agir l'iode sur une solution concentrée de NH_3, il se dépose un précipité brun foncé d'*iodure d'azote* de formule NI_3 mélangé à NHI_2 et NH_2I. Ce corps est très instable et à l'état sec explose au moindre attouchement.

Le produit de substitution d'un groupement *hydroxyle* à l'un des atomes d'hydrogène de l'ammoniac s'appelle *hydroxylamine* NH_2OH. Ce corps se forme quand on soumet l'acide nitrique à l'électrolyse (avec une cathode en mercure ou en plomb) par réduction de HNO_3:

$$HNO_3 + 6H \rightarrow 2H_2O + NH_2OH$$

L'hydroxylamine se présente sous forme de cristaux incolores. Elle est utilisée essentiellement comme réducteur.

Avec les acides l'hydroxylamine (F 33°) donne des sels parmi lesquels le chlorure $NH_2OH \cdot HCl$ est un produit que l'on trouve couramment dans le commerce. Toutes les combinaisons de l'hydroxylamine sont très toxiques, en général elles sont bien solubles dans l'eau. Les oxydants transforment l'hydroxylamine soit en N_2, soit en N_2O:

$$2NH_2OH + HClO = N_2 + HCl + 3H_2O$$

et

$$6NH_2OH + 4HNO_3 = 3N_2O + 4NO + 11H_2O$$

Tout comme les substitutions à l'hydrogène, les réactions d'*oxydation* sont relativement peu caractéristiques de l'ammoniac. Ce dernier ne brûle pas à l'air, mais allumé dans une atmosphère d'oxygène, brûle d'après la réaction

$$4NH_3 + 3O_2 = 6H_2O + 2N_2$$

Le chlore et le brome réagissent énergiquement avec l'ammoniac:

$$2NH_3 + 3Hal_2 = 6HHal + N_2$$

Ils oxydent de même l'ammoniaque. Vis-à-vis de la plupart des autres oxydants NH_3 est stable dans les conditions normales.

Le produit le plus important de l'oxydation *partielle* de l'ammoniac est l'*hydrazine* N_2H_4:

$$2NH_3 + NaClO = H_2O + N_2H_4 + NaCl$$

Ainsi qu'on le voit d'après cette équation chaque molécule d'ammoniac perd sous l'action de l'oxydant un atome d'hydrogène, alors que les radicaux restants NH_2 se combinent entre eux. La formule développée de l'hydrazine sera, par conséquent, $H_2N — NH_2$.

L'hydrazine est un liquide incolore, miscible à l'eau en toutes proportions. Elle trouve emploi en tant que réducteur.

En fixant des acides, l'hydrazine (F 2°, Eb 114°) peut former deux séries de sels, notamment $N_2H_4 \cdot HCl$ et $N_2H_4 \cdot 2HCl$. Elle s'oxyde généralement jusqu'à l'azote libre:

$$2K_2Cr_2O_7 + 3N_2H_4 + 8H_2SO_4 = 2K_2SO_4 + 2Cr_2(SO_4)_3 + 3N_2 + 14H_2O$$

Les vapeurs d'hydrazine mélangées à l'air peuvent brûler:

$$N_2H_4 + O_2 = 2H_2O + N_2 + 149 \text{ kcal}$$

C'est sur cette réaction que repose l'utilisation de l'hydrazine comme combustible pour la propulsion par fusées. L'hydrazine elle-même et tous ses dérivés sont toxiques.

La réaction de l'hydrazine avec l'acide nitreux :

$$N_2H_4 + HNO_2 = 2H_2O + HN_3$$

donne l'*azoture d'hydrogène* (ou *acide azothydrique*) de formule probable $H - N = N \equiv N$ qui est un liquide incolore, d'odeur suffocante.

La force de cet acide est voisine de celle de l'acide acétique. Par la solubilité de ses sels (*azotures*) il ressemble au chlorure d'hydrogène. Tout comme HN_3, certains azotures détonent violemment par choc ou à chaud. C'est sur cette propriété que se base l'utilisation de l'azoture de plomb $Pb(N_3)_2$ dans les *amorces*, substances dont l'explosion provoque la décomposition instantanée d'autres explosifs.

La fonction acide de HN_3 (F —80°, Eb +36°) est caractérisée par la valeur de $K = 3 \cdot 10^{-5}$. La décomposition explosive de l'azoture d'hydrogène obéit à l'équation

$$2HN_3 = H_2 + 3N_2 + 142 \text{ kcal}$$

L'azoture d'hydrogène anhydre peut exploser même par simple secousse du récipient qui le contient. Par contre, en solution aqueuse diluée, il ne se décompose pratiquement pas pendant le stockage. Les vapeurs de HN_3 sont extrêmement toxiques, ses solutions aqueuses provoquant des inflammations cutanées. Les sels de HN_3 sont souvent incolores.

§ 2. Complexation. Les réactions d'addition de l'ammoniac examinées au paragraphe précédent ne cadrent pas avec les notions ordinaires sur les liaisons de valence. En effet, les molécules de l'ammoniac même et du corps qui réagit avec lui (par exemple, HCl) sont neutres au point de vue électrique et sont constituées en accord complet avec la théorie de la valence. Aucun des éléments entrant en réaction ne contient d'électrons célibataires capables de réaliser une liaison de valence. Or, l'expérience montre que l'addition a tout de même lieu.

Les indications sur le caractère des phénomènes qui interviennent dans l'interaction de l'ammoniac avec les acides dérivent

des propriétés mêmes des produits résultants, savoir des sels d'ammonium. Ces derniers libérant toujours en solution un ion NH_4^+, leur formation doit s'accompagner de la combinaison d'une molécule neutre d'ammoniac avec un ion hydrogène. Pour la réaction entre NH_3 et HCl cela peut être illustré par le schéma suivant :

$$\mathrm{H}:\underset{\mathrm{H}}{\overset{\mathrm{H}}{\ddot{\mathrm{N}}}}: + \mathrm{H}:\underset{\cdot\cdot}{\ddot{\mathrm{Cl}}}: \rightarrow \left[\mathrm{H}:\underset{\mathrm{H}}{\overset{\mathrm{H}}{\ddot{\mathrm{N}}}}:\mathrm{H}\right]^{+}\left[:\underset{\cdot\cdot}{\ddot{\mathrm{Cl}}}:\right]^{-}$$

Il en découle que l'azote de l'ammoniac attire un ion hydrogène combiné au chlore. A l'encontre des réactions chimiques qui mènent à la formation de liaisons de valence ordinaires (III, § 4), le processus considéré ne s'accompagne pas de formation de *nouveaux* couples électroniques (ou aux termes de Kossel d'un transfert d'électrons).

Les composés moléculaires, analogues à NH_4Cl, *de constitution déterminée et dont la formation à partir de molécules plus simples n'est pas liée à l'apparition de nouveaux couples électroniques* s'appellent *composés complexes.* Il arrive souvent qu'il soit avantageux d'isoler un *ion complexe* en tant que constituant considéré à part de plusieurs complexes analogues. Ainsi, l'ion complexe NH_4^+ est contenu dans tous les sels d'ammonium qui sont eux-mêmes des complexes.

Il existe deux manières principales de traiter la complexation au point de vue théorique. La *théorie électrostatique* attribue la formation d'un complexe à l'attraction coulombienne et à la polarisation mutuelle des particules. Ainsi, dans la réaction de l'ammoniac avec HCl l'ion hydrogène est simultanément attiré par l'ion chlore et l'azote de l'ammoniac. L'attraction par l'azote étant plus marquée, il se forme un sel d'ammonium avec le cation NH_4^+ et l'anion Cl^- qu'il donne en se décomposant lors de sa dissolution dans l'eau.

Une autre façon de raisonner repose sur l'hypothèse d'une liaison *semi-polaire* ou *hétéropolaire* ou encore d'une liaison *par coordinence* dans laquelle le doublet d'électrons de liaison est entièrement cédé par un atome, dit donneur, à un atome, dit accepteur. D'après ces notions, les atomes qui possèdent des couples d'électrons libres tendent à les utiliser pour liaisons avec d'autres particules. D'autre part, les atomes qui ne possèdent pas de configuration électronique saturée ont tendance à compléter leur couche électronique externe par utilisation de couples d'électrons d'autres atomes. Les atomes du premier type portent le nom de *donneurs*, alors que ceux du second type sont nommés *accepteurs*. Si ces deux tendances sont exprimées d'une manière suffisamment forte, il se forme entre les atomes une liaison aux *dépens du couple d'électrons du donneur*. C'est ainsi que la formation de l'ion NH_4^+ intervient pour le compte du couple d'électrons libre de l'atome N. Elle est due au fait que l'azote de l'ammoniac est meilleur donneur que l'ion chlore.

En confrontant les phénomènes de formation d'une liaison de valence ordinaire et d'une liaison semi-polaire, on obtient des schémas suivants :

$$\mathrm{A}\cdot + \cdot\mathrm{B} \rightarrow \mathrm{A}:\mathrm{B} \quad \text{et} \quad \underset{\text{donneur}}{\mathrm{A}:} + \underset{\text{accepteur}}{\mathrm{B}} = \mathrm{A}:\mathrm{B}$$

Ces schémas montrent que les deux phénomènes se distinguent par l'*origine* du couple d'électrons de liaison, mais que les liaisons qui se forment en définitive sont de même type (et présentent un caractère *covalent* plus ou moins nettement exprimé).

Dans les formules structurales des combinaisons on désigne une liaison semi-polaire non par un trait simple (comme une liaison de valence ordinaire), mais par une flèche dirigée du donneur à l'accepteur. On pourrait donc transcrire les schémas indiqués plus haut de la manière suivante:

$$A^{\cdot} + {}^{\cdot}B = A - B \quad \text{et} \quad A{:} + B = A \longrightarrow B$$

Les deux points de vue considérés plus haut, loin de s'exclure, se complètent mutuellement. Cela devient clair si l'on tient compte que la *portée d'action* des différentes forces dépend essentiellement de leur nature:

Diminution de la distance entre les particules réagissantes ⟶

début de l'interaction électrostatique: ion-ion ion-molécule molécule-molécule	formation de liaisons covalentes

Ainsi qu'on le voit d'après ce schéma les particules qui se rapprochent successivement ne réagissent initialement entre elles qu'au point de vue électrostatique. Si pour des raisons quelconques le rapprochement ultérieur est impossible, les conséquences se borneront pratiquement là. Si, par contre, les particules peuvent se rapprocher suffisamment (à une distance ne dépassant pas trop la somme de rayons des atomes qui se rapprochent directement), il peut se former des liaisons covalentes et des liaisons semi-polaires. La force de ces dernières et leur part relative dans l'énergie totale d'une liaison complexe augmentent constamment à mesure que les particules continuent à se rapprocher.

Il découle de ce qui vient d'être exposé que dans le cas général une liaison complexe peut être considérée comme résultat d'une liaison électrostatique et d'une liaison semi-polaire. Ce n'est que dans le cas où l'importance de l'un de ces genres d'interaction devient dominante, au point d'être exclusive, que l'une des explications ci-dessus sera approximativement vraie.

Le schéma de la formation de NH_4Cl montre bien que la position *centrale* dans ce complexe est occupée par l'azote. Pareil atome est qualifié d'atome *central* ou *nucléaire*. Les autres constituants du complexe occupent des positions différentes par rapport à l'atome central: les atomes d'hydrogène sont directement liés à lui et se trouvent ainsi dans la *sphère intérieure* du complexe, l'ion chlore est plus éloigné (se trouve dans la *sphère extérieure*), et sa liaison est, par conséquent, beaucoup plus faible*. On souligne dans les formules la différence entre les sphères intérieure et extérieure en mettant la première (avec l'atome central) entre crochets. C'est ainsi que la notation du chlorure d'ammonium sera $[NH_4Cl]$. Cette formule, tout comme le schéma considéré plus haut, soulignent l'*équivalence* totale des quatre atomes d'hydrogène qui entourent l'azote indépendamment du fait lequel d'entre eux était initialement contenu dans l'ammoniac et lequel a été additionné par la suite.

* Les atomes, radicaux ou molécules liés à l'atome central sont appelés coordinats (ou ligands). (*N.d.T.*)

Il est évident que l'attraction de l'ion hydrogène par l'azote de l'ammoniac se déroulera avec d'autant plus de facilité qu'il sera faiblement retenu par le résidu acide de l'acide correspondant (c'est-à-dire que ce dernier sera fort). Il s'ensuit que les chaleurs de formation des sels d'ammonium et des acides forts sont supérieures à celles des acides faibles. Par exemple, pour HCl et H_2O (considérée comme un acide faible) on aura:

$$NH_3 + HCl = NH_4Cl + 42 \text{ kcal} \quad \text{et} \quad NH_3 + HOH = NH_4OH + 8 \text{ kcal}$$

Par contre, la décomposition des sels d'ammonium en ammoniac et en acide va d'autant plus facilement que le résidu acide attire fortement l'ion hydrogène (c'est-à-dire que l'acide est faible). Pour cette raison, NH_4Cl ne se décompose qu'à environ 300°, alors que NH_4OH libre est absolument instable dès la température ordinaire.

La formation des complexes a été examinée plus haut sur l'exemple de sels ammoniacaux où l'azote de l'ammoniac était l'atome central. Pourtant, on a beaucoup plus souvent affaire à la formation des composés de coordination autour des ions libres.

Pour examiner ce cas, adressons-nous d'abord à l'interaction des ions avec les molécules d'eau. Ainsi qu'on l'a noté plus haut (V, § 4), sous l'influence du champ de forces électriques créé par l'ion, les molécules d'eau s'orientent d'une façon déterminée et sont attirées ensuite vers l'ion par l'extrémité du dipôle de signe opposé. Du fait de cette attraction il se forme en solution un ion hydraté. Admettons maintenant que la solution devienne de plus en plus concentrée. A un certain stade il va s'en séparer des cristaux de soluté qui contiennent aussi l'ion considéré. Si dans ce cas les molécules d'eau, qui l'entourent dans la solution, sont liées à lui par des forces faibles, l'eau n'entrera pas dans la composition du cristal. Si, par contre, la liaison de l'ion avec les molécules d'eau est suffisamment forte, il entrera dans la composition du cristal avec un certain nombre de molécules d'eau dite « de cristallisation ». On obtiendra ainsi un hydrate cristallisé du corps donné qui est au fond un *composé de coordination* ou *complexe*. C'est ainsi que l'hydrate cristallisé de couleur violette $CrCl_3 \cdot 6H_2O$ est, en réalité, un complexe de composition $[Cr(OH_2)_6]Cl_3$ dans lequel six molécules d'eau sont retenues dans la sphère intérieure autour de l'atome central (Cr^{3+}). Il y a lieu de considérer comme composés de coordination d'autres hydrates cristallisés des sels.

La formation d'un complexe peut intervenir par interaction d'un ion non seulement avec l'eau, mais avec d'autres molécules neutres. Par action de l'ammoniac sur la solution aqueuse de $CuCl_2$ il se forme un complexe de composition $[Cu(NH_3)]_4Cl_2$ qui se dissocie en ions $[Cu(NH_3)_4]^{\cdot\cdot}$ et $2Cl'$. D'un autre côté, la formation des complexes ne doit pas se dérouler seulement en solution, les com-

plexes se formant fréquemment par interaction des solides avec les corps gazeux. C'est ainsi que $CaCl_2$ anhydre donne dans une atmosphère d'ammoniac un complexe de composition $[Ca(NH_3)_8]Cl_2$. Dans ce cas, le phénomène reste au fond le même et consiste au rattachement de molécules neutres à un certain ion salin aux dépens des forces d'attraction mutuelle qui naissent entre eux.

Pareille attraction existe non seulement entre un ion et une molécule neutre, mais à un degré beaucoup plus fort entre des ions de signes différents. Soit, par exemple, plusieurs ions négatifs attirés simultanément par un ion positif quelconque. Si, dans ce

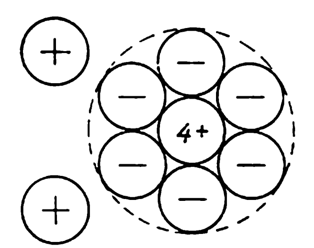


Fig. 111. Structure schématique de Na_2SiF_6

cas, la répulsion mutuelle des ions négatifs est plus faible que leur attraction par le groupe central, le groupement résultant pourra devenir si stable qu'il subsistera comme tel aussi bien à l'état solide qu'en solution. Un cas de ce genre a lieu notamment pour $Na_2[SiF_6]$ où les ions fluor sont attirés par Si^{4+} plus fortement qu'ils ne se repoussent mutuellement (fig. 111). Ce corps se dissocie en solution aqueuse:

$$Na_2[SiF_6] \rightleftharpoons 2Na^{\cdot} + [SiF_6]''$$

Enfin, un cas est tout à fait possible lorsqu'un ion donné attirera simultanément des ions de signes opposés et des molécules neutres. Si, dans ce cas, les uns et les autres sont retenus avec assez de force par l'atome central, le complexe de ce type, par exemple $[Pt(NH_3)_4Cl_2]Cl_2$ sera stable donnant en solution des cations $[Pt(NH_3)_4Cl_2]^{\cdot\cdot}$ et des anions chlore.

Le fait que $[Pt(NH_3)_4Cl_2]Cl_2$ ne donne facilement par dissociation que deux ions chlore, tandis que les deux autres sont retenus plus solidement dans la sphère intérieure du complexe. est établi par expérience. Si l'on ajoute $AgNO_3$ à la solution de ce corps, il se déposera immédiatement un précipité de AgCl. Par pesée et calculs on établit que sur les quatre ions chlore contenus dans la molécule deux précipitent sous forme de AgCl. Il s'ensuit que deux

ions Cl^- seulement sur les quatre se trouvent dans la sphère extérieure. De pair avec les résultats de l'analyse chimique complète, cela justifie la formule citée.

Il découle de ce qui vient d'être exposé que les complexes peuvent présenter des caractères extrêmement variés étant donné que la sphère intérieure peut contenir aussi bien les ions que les molécules neutres ou les ions et les molécules neutres ensemble. *Le nombre total de particules formant la sphère intérieure qui entoure l'atome central* se nomme sa *coordinence* ou son *indice de coordination*. C'est ainsi que dans les exemples considérés plus haut, les indices de coordination avaient les valeurs de 4 pour l'azote, 6 pour Cr^{3+}, 4 pour Cu^{2+}, 8 pour Ca^{2+} et 6 pour Si^{4+}.

Pour déterminer la *charge* de l'ion complexe formé, il est important de connaître la charge de l'atome central et les charges des ions de signe opposé entrant dans la sphère intérieure ainsi que leur nombre (les molécules entrant dans la sphère intérieure ne sont pas prises en compte étant donné que dans l'ensemble elles sont électriquement neutres). Par exemple, dans le cas de $[Cu(NH_3)_4]Cl_2$ la double charge positive de l'atome central (Cu^{2+}) se conserve pour tout le cation complexe. Dans les cas de $K_2[PtCl_6]$ et $[Pt(NH_3)_4Cl_2]Cl_2$, l'ion (Pt^{4+}) a quatre charges positives (plus précisément, il est tétravalent), tandis que les ions complexes $[PtCl_6]''$ et $[Pt(NH_3)_4Cl_2]^{\cdot\cdot}$ portent respectivement soit deux charges négatives, soit deux charges positives.

D'autre part, la charge de l'ion complexe doit être numériquement égale à la charge totale des ions de la sphère extérieure et être de signe opposé. Partant de là, on peut déterminer la charge de l'ion complexe. Par exemple, dans $K_2[PtCl_6]$ la sphère extérieure comporte deux ions potassium chargés positivement. Il s'ensuit que l'ion complexe lui-même possède deux charges négatives.

En connaissant la composition du complexe, il est facile de trouver la charge de l'atome central : elle doit être égale en valeur absolue (mais de signe opposé) à la somme algébrique des charges de tous les autres ions qui entrent dans la formule. C'est ainsi que pour $K_2[PtCl_6]$ cette somme est égale à $(2+) + (6-) = (4-)$. Il en découle que (Pt) dans ce corps a quatre valences positives.

Les complexes sont aussi variés au point de vue de la stabilité de leur sphère intérieure qu'au point de vue de leur composition. Bien que la dissociation d'un corps comme $K_2[PtCl_6]$ soit accompagnée de l'équilibre :

$$K_2[PtCl_6] \rightleftarrows 2K^{\cdot} + [PtCl_6]''$$

et de l'équilibre global :

$$[PtCl_6]'' \rightleftarrows Pt^{\cdot\cdot\cdot\cdot} + 6Cl'$$

ce dernier est si déplacé à gauche que les ions $Pt^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$ et Cl' ne se présentent pratiquement pas en solution. Par contre, pour le complexe $K_2[CuCl_4]$ l'équilibre analogue:

$$[CuCl_4]'' \rightleftarrows Cu^{\cdot\cdot} + 4Cl'$$

est si déplacé à droite que dans les solutions diluées il n'y a presque pas d'ions complexes $[CuCl_4]''$. Entre les cas extrêmes de ce genre viennent se placer nombre de cas intermédiaires lorsqu'on a simultanément en solution des quantités importantes d'ions complexes et de produits de leur dissociation.

La stabilité de la sphère intérieure d'un complexe en solution aqueuse est quantitativement évaluée par la valeur de la constante de dissociation qui lui est caractéristique (dite *constante d'instabilité* du complexe). Plus la valeur de cette constante est petite, plus la sphère intérieure est stable (pour l'indice de coordination donné). C'est ainsi que pour les ions complexes $[Ag(NH_3)_2]^{\cdot}$ et $[Ag(CN)_2]'$ les expressions correspondantes ont la forme de

$$\frac{[Ag^{\cdot}][NH_3]^2}{[Ag(NH_3)_2^{\cdot}]} = 6 \cdot 10^{-8} \qquad \frac{[Ag^{\cdot}][CN']^2}{[Ag(CN)_2']} = 2 \cdot 10^{-21}$$

On voit que le deuxième complexe est beaucoup plus stable que le premier.

$K_2[PtCl_6]$ et $K_2[CuCl_4]$ se forment à partir de sels neutres par addition de $PtCl_4 + 2KCl$ et $CuCl_2 + 2KCl$. Bien que ces deux corps se classent comme complexes, cependant les corps analogues à $K_2[CuCl_4]$ à sphère intérieure instable sont souvent dits *sels doubles* et désignés de la manière suivante: $CuCl_2 \cdot 2KCl$. Le même mode de désignation est généralement employé pour les hydrates cristallisés.

§ 3. Composés oxygénés de l'azote. On connaît pour l'azote des composés oxygénés qui correspondent formellement par leur composition à toutes les valences de l'unité à cinq. Leurs formules et leurs noms sont indiqués ci-après:

N_2O	NO	N_2O_3	NO_2	N_2O_5
hémioxyde d'azote ou protoxyde d'azote ou oxyde nitreux	oxyde d'azote ou oxyde nitrique	oxyde d'azote ou anhydride nitreux	dioxyde d'azote ou anhydride mixte nitrosonitrique	diazotopentoxyde ou anhydride nitrique

L'anhydride nitrique est un corps solide, les autres oxydes dans les conditions normales sont des corps gazeux.

A l'exception de N_2O tous les oxydes de l'azote sont toxiques. Par interaction avec le cuivre au rouge ils se décomposent totale-

ment en formant CuO et N_2. Selon les quantités d'oxyde du cuivre et de l'azote on peut établir la formule de l'oxyde de départ. *L'hémioxyde d'azote* peut être obtenu par décomposition de nitrate d'ammonium à environ 200° :

$$NH_4NO_3 = 2H_2O + N_2O$$

La structure de la molécule de N_2O correspond à la formule $N \equiv N = O$. L'hémioxyde d'azote est un gaz incolore (F —91°, Eb —89°), d'une odeur faible, très agréable. Il se dissout assez facilement dans l'eau, mais ne réagit pas chimiquement avec elle.

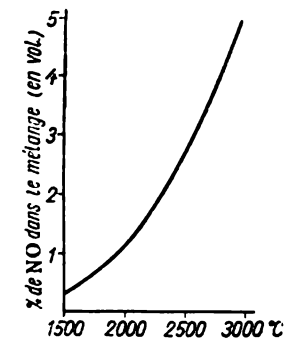


Fig. 112. Equilibre dans la synthèse de l'oxyde d'azote

Au-dessus de 500° l'hémioxyde d'azote se décompose :

$$2N_2O = 2N_2 + O_2$$

Pour cette raison, aux températures élevées ce corps agit comme un oxydant énergique. C'est ainsi qu'une allumette ne présentant plus qu'un point rouge y flambe activement.

Etant donné que la température du corps humain est loin de suffire pour provoquer la décomposition de N_2O, ce gaz en tant que comburant n'entretient pas la respiration. L'inhalation de l'hémioxyde d'azote mélangé à l'air provoque un état d'ivresse caractéristique qui s'accompagne d'un affaiblissement notable des sensations douloureuses. C'est sur cette propriété que repose l'emploi de N_2O comme anesthésique en chirurgie.

La molécule de N_2O est linéaire [d(NN) = 1,13 Å, d(NO) = = 1,19 Å]. L'hémioxyde d'azote est un constituant important de l'air qui en contient 0,00005 % en volume. A 0° un volume d'eau en absorbe environ 1,3 et à 25° 0,6 volume.

Dans les conditions normales l'*oxyde d'azote* ne se forme pas à partir des éléments. Ce n'est que dès 1 200° environ que commence à se dérouler activement la réaction réversible

$$N_2 + O_2 + 43 \text{ kcal} \rightleftarrows 2NO$$

Ainsi qu'on le voit fig. 112, vers 1 500° l'équilibre est presque entièrement déplacé à gauche. Dans ces conditions, l'équilibre s'établit très lentement : pour l'atteindre, il faut 30 heures. Par contre, aux températures plus élevées correspond non seulement une teneur plus élevée du mélange gazeux en NO, mais encore l'établissement infiniment plus rapide de l'équilibre (à 3 000° il ne demande que quelques millionièmes de seconde pour s'établir). Pour cette raison, NO se forme toujours dans l'atmosphère après les décharges de foudre.

Malgré le caractère endothermique de l'oxyde d'azote, il est tout à fait stable dans les conditions normales. Au laboratoire on le prépare le plus souvent par la réaction

$$3Cu + 8HNO_3 = 3Cu(NO_3)_2 + 2NO + 4H_2O$$

L'oxyde d'azote est un gaz incolore (F —164°, Eb —151°), assez peu soluble dans l'eau (à 0° 100 volumes d'eau dissolvent environ 7 volumes d'oxyde d'azote) et ne réagissant pas chimiquement avec celle-ci. Il ne cède que difficilement son oxygène. Aussi une brindille de bois allumée s'éteint-elle dans une atmosphère de NO.

Les réactions les plus caractéristiques de l'oxyde d'azote sont les *réactions d'addition*. Ainsi, son interaction avec le chlore:

$$2NO + Cl_2 = 2NOCl$$

donne du *chlorure de nitrosyle* (Cl — N = O), gaz jaune (F —64°. Eb —6°).

NO se combine directement à l'oxygène. On connaît de même plusieurs complexes contenant NO dans leur sphère intérieure.

La molécule de NO est caractérisée par la distance d(NO) = = 1,15 Å et une très faible polarité (longueur du dipôle: 0,03 Å). Aux états liquide et solide il est coloré en bleu.

Si l'on calcule le nombre total d'électrons externes dans la molécule de NO, on obtient 11 (5 électrons de l'azote et 6 de l'oxygène). Etant donné que la liaison de valence est réalisée par un couple d'électrons, ce dernier doit être un système plus stable qu'un électron célibataire. Pour cette raison, on peut s'attendre à ce que les molécules à nombre *impair* d'électrons soient enclines à la *dimérisation* (combinaison par paires). En général, c'est ce qui s'observe dans les conditions normales. Parmi les exceptions, fort peu nombreuses d'ailleurs, on peut noter l'oxyde d'azote qui ne manifeste des signes marqués de dimérisation:

$$NO + NO \rightleftarrows N_2O_2$$

qu'aux basses températures. A l'état liquide à —163°, la teneur en molécules N_2O_2 atteint 95 %, alors que l'oxyde d'azote solide n'est probablement constitué que de molécules de ce genre.

La combinaison de NO à l'oxygène de l'air, réaction calme, mène à la formation de *dioxyde d'azote*:

$$2NO + O_2 = 2NO_2 + 27 \text{ kcal}$$

Le dioxyde d'azote est un gaz brun-rouge, aisément condensable, qui bout à +21°. Refroidi jusqu'à —11°, ce liquide se fige en une masse cristalline incolore. La détermination de la masse moléculaire par la mesure des densités de vapeur fournit des chiffres compris

entre sa valeur simple ($14 + 2 \cdot 16 = 46$) et double (92), ces chiffres dépendent de la température de l'expérience, diminuant quand la température s'élève ou augmentant quand elle s'abaisse.

Pareils résultats sont dus à l'équilibre entre les molécules de dioxyde d'azote NO_2 et d'*hémitétroxyde d'azote* N_2O_4. Les résultats des déterminations de la masse moléculaire vers 140° montrent que dans ces conditions il n'existe dans le gaz que des molécules de dioxyde d'azote, alors qu'aux températures plus basses elles se combinent partiellement deux par deux en formant des molécules de N_2O_4. Etant donné que le processus de formation à partir des molécules neutres d'*un même corps* de particules plus complexes de masse moléculaire double, triple, etc., s'appelle *polymérisation*, on peut dire qu'au-dessous de 140° NO_2 *se polymérise* (plus exactement, se dimérise) en N_2O_4. Cette réaction se réalise à un degré d'autant plus fort que la température est plus basse ; à −11° le corps se compose exclusivement de molécules de N_2O_4. Par contre, lorsqu'on chauffe l'hémitétroxyde d'azote, il se dissocie en molécules simples.

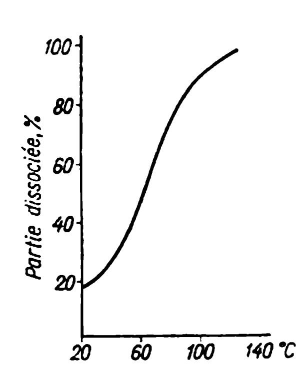


Fig. 113. Equilibre du système $N_2O_4 \rightleftarrows 2NO_2$

Fig. 114. Structures spatiales de NO_2 et N_2O_4

A chaque température comprise entre −11 et +140° il correspond un état d'équilibre déterminé de la réaction réversible

$$NO_2 + NO_2 \underset{\text{dissociation}}{\overset{\text{polymérisation}}{\rightleftarrows}} N_2O_4 + 13 \text{ kcal}$$

Les états d'équilibre aux différentes températures sont représentés fig. 113. Comme N_2O_4 est incolore et NO_2 a, par contre, une couleur brun-rouge, il est facile de suivre le déplacement de l'équilibre lors du chauffage et du refroidissement d'un mélange gazeux d'après les variations de sa coloration.

La tendance des molécules $O \Rightarrow N = O$ à l'interaction mutuelle s'explique par la présence dans chacune d'elles d'un électron célibataire (à l'atome d'azote). C'est l'association de deux de ces électrons qui crée la liaison N — N dans la molécule N_2O_4. L'instabilité de cette dernière est une conséquence de la faiblesse de cette liaison. La structure spatiale des molécules de NO_2 et de N_2O_4 est donnée fig. 114.

Le dioxyde d'azote est un oxydant extrêmement énergique. Le charbon, le soufre, le phosphore, etc., brûlent activement dans une atmosphère de ce gaz. NO_2 forme des mélanges explosifs avec les vapeurs de nombreux corps organiques.

La molécule de NO_2 est caractérisée par sa faible polarité (longueur du dipôle 0,08 Å). Au-dessus de 140° la réaction de formation de dioxyde d'azote à partir de NO et de l'oxygène devient notablement réversible. Ses états d'équilibre aux différentes températures sont représentés fig. 115. Ainsi que le montre cette dernière, au-delà de 620° le dioxyde d'azote ne peut plus exister sous la pression normale.

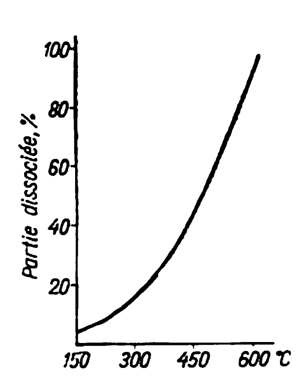


Fig. 115. Equilibre de dissociation thermique de NO_2

L'interaction de NO_2 avec NO par la réaction réversible

$$NO_2 + NO \rightleftarrows N_2O_3 + 10 \text{ kcal}$$

entraîne partiellement la formation de *sesquioxyde d'azote* (ou *anhydride nitreux*) N_2O_3 qui par refroidissement du système peut être obtenu sous forme d'un liquide bleu (F —102°, Eb +4°). La structure du sesquioxyde d'azote est exprimée par la formule développée $O = N - O - N = O$. Dans les conditions ordinaires il est instable, et l'équilibre de la réaction indiquée est fortement déplacé à gauche.

La dissolution de NO_2 (ou de N_2O_4) dans l'eau s'accompagne de la formation d'*acides nitrique* HNO_3 et *nitreux* HNO_2:

$$2NO_2 + H_2O = HNO_3 + HNO_2$$

L'acide nitrique en solution est tout à fait stable, alors que l'acide nitreux se décompose facilement par la réaction réversible

$$2HNO_2 \rightleftarrows H_2O + N_2O_3 \rightleftarrows H_2O + NO + NO_2$$

Pour cette raison, l'interaction de NO_2 avec l'eau se déroule *pratiquement* comme suit:

$$3NO_2 + H_2O = 2HNO_3 + NO$$

Si la dissolution du dioxyde d'azote se fait en présence d'oxygène, NO qui se dégage est oxydé par ce dernier en NO_2. Dans ces conditions, on peut transformer entièrement le dioxyde d'azote en acide nitrique d'après la réaction globale

$$4NO_2 + 2H_2O + O_2 = 4HNO_3$$

De la même façon (avec formation de sels de HNO_3) se déroule la dissolution de NO_2 dans les bases en présence d'un excès d'oxygène. Par contre, en l'absence de ce dernier, comme dans la réaction suivante

$$2NO_2 + 2NaOH = NaNO_3 + NaNO_2 + H_2O$$

il se forme un mélange de sels des acides nitrique et nitreux (à l'encontre de HNO_2 ses sels en solution sont stables).

Les sels de l'acide nitreux s'appellent *nitrites*. Tout comme l'anion NO_2^- lui-même, la plupart de ses sels sont incolores. Presque tous les nitrites sont facilement solubles dans l'eau ($AgNO_2$ est plus difficilement soluble que les autres). On rencontre le plus souvent dans la pratique $NaNO_2$ que l'on prépare généralement à partir des oxydes de l'azote:

$$NO + NO_2 + 2NaOH = 2NaNO_2 + H_2O$$

Tous les sels de l'acide nitreux sont extrêmement toxiques.

HNO_2 n'est connu qu'en solutions aqueuses diluées. Il est légèrement plus fort que l'acide acétique.

L'acide nitreux est particulièrement caractérisé par ses *propriétés oxydantes*. Cet acide est réduit dans la plupart des cas jusqu'à NO. D'autre part, par action des oxydants forts l'acide nitreux peut être oxydé en acide nitrique. Les exemples typiques de phénomènes d'oxydo-réduction qui le caractérisent sont indiqués plus bas:

$$2HNO_2 + 2HI = I_2 + 2NO + 2H_2O$$

$$2HMnO_4 + 5HNO_2 = 2Mn(NO_3)_2 + HNO_3 + 3H_2O$$

Ces deux réactions se déroulent en milieu acide.

L'acide nitreux ($K = 5 \cdot 10^{-4}$) peut être représenté par deux structures capables de se transformer l'une dans l'autre:

$$H{-}O{-}N{=}O \quad \text{et} \quad H{-}N\begin{matrix}\nearrow O \\ \searrow O\end{matrix}$$

Les nitrites des métaux actifs ($NaNO_2$ par exemple) ont probablement une structure conforme au premier de ces modèles, les nitrites des métaux peu actifs ($AgNO_2$ par exemple) correspondent au second. On connaît les dérivés organiques pour les deux variétés isomériques de HNO_2.

Le principal corps formé par interaction de NO_2 avec l'eau, l'*acide nitrique*, est l'un des produits chimiques les plus importants. Il est employé dans la fabrication des explosifs, des colorants organiques, des matières plastiques, etc. Trois procédés industriels peuvent être utilisés pour la production de l'acide nitrique. Les matières premières en sont respectivement : a) l'ammoniac, b) l'air et c) le salpêtre.

Le premier procédé consiste dans l'oxydation catalytique de l'ammoniac par l'oxygène de l'air. Il a été établi dès 1900 qu'en

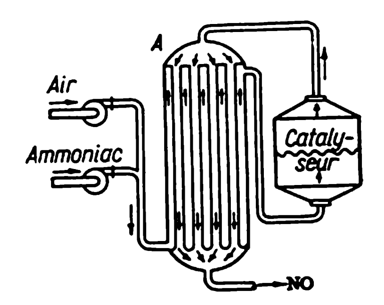


Fig. 116. Unité pour l'oxydation catalytique de l'ammoniac

faisant passer rapidement un mélange de NH_3 et d'air en excès sur un catalyseur à base de platine (porté à 800°), il se forme l'oxyde d'azote :

$$4NH_3 + 5O_2 = 6H_2O + 4NO + 216 \text{ kcal}$$

Ce dernier est transformé ensuite en NO_2 et HNO_3. A l'heure actuelle, l'oxydation catalytique de l'ammoniac constitue le principal procédé pour la production de l'acide nitrique.

Le schéma d'une unité pour l'oxydation de l'ammoniac est représenté fig. 116 (où *A* est un échangeur de chaleur). Le catalyseur en alliage de platine à 5-10% de rhodium a la forme d'une toile métallique fine à travers laquelle on fait passer le mélange des gaz de départ. En pratique, on utilise un mélange d'ammoniac et d'air renfermant au maximum 12 % de NH_3 en volume. Le rendement maximum en oxyde d'azote est égal à environ 98 % de la théorie.

Le deuxième procédé (dit à l'*arc électrique*) pour la fabrication de l'acide nitrique par « combustion de l'air » a été étudié en 1905. Ainsi qu'on le voit fig. 112 un état d'équilibre plus ou moins avantageux pour la synthèse directe de NO à partir des éléments n'est atteint qu'à des températures très élevées. D'autre part, dans ces conditions cet état d'équilibre s'établit presque instantanément. Cela étant, le problème de la synthèse industrielle de NO

a été formulé de la manière suivante: il s'agissait de trouver un procédé pour réchauffer l'air jusqu'à la température la plus élevée possible et de refroidir ensuite très rapidement le mélange gazeux au-dessous de 1 200° pour ne pas permettre à l'oxyde d'azote formé de se dissocier en azote et en oxygène.

Pour résoudre ce problème, on a utilisé comme source de chaleur l'arc électrique qui fournit des températures d'environ 4 000°. Si l'on place cet arc entre les pôles d'un électro-aimant puissant, sa flamme s'aplatit en disque. Quand on fait traverser cette flamme par une veine d'air, cette dernière au contact de la flamme s'échauffe d'abord très fortement pour se refroidir instantanément au-dessous de 1 200°. Au cours du refroidissement ultérieur du mélange gazeux, NO se combine à l'oxygène avec formation de NO_2 à partir duquel on peut obtenir ensuite l'acide nitrique.

Bien que dans la réalisation industrielle du procédé à l'arc le rendement en NO n'atteigne qu'environ 2 % en volume, cela n'offre qu'un intérêt secondaire, car l'air, matière première, ne coûte rien. Un inconvénient beaucoup plus sérieux réside dans le fait que ce procédé consomme une grande quantité d'énergie électrique. Aussi est-ce pour cette raison que son rôle industriel est assez modeste à présent.

A l'heure actuelle, le troisième procédé de la production de l'acide nitrique à partir du salpêtre, couramment utilisé jadis, ne présente plus d'importance pratique. Il repose sur la réaction du salpêtre avec l'acide sulfurique concentré:

$$NaNO_3 + H_2SO_4 = NaHSO_4 + HNO_3$$

Cette réaction se déroule facilement à chaud.

On peut obtenir l'acide nitrique très concentré (à 98 %) en faisant réagir l'eau ou l'acide dilué avec N_2O_4 liquide et l'oxygène sous pression de 50 atm. Cette synthèse directe est généralement réalisée à 70°. L'acide ainsi obtenu trouve des applications dans les fusées.

La constitution de la molécule d'acide nitrique peut être exprimée par la formule $HONO_2$. La valeur de d(NO) pour la liaison avec l'oxygène de l'hydroxyle est égale à 1,41 Å, tandis que pour les liaisons avec les deux autres atomes d'oxygène, elle est de 1,22 Å. L'angle ONO dans le groupement NO_2 est égal à 130°. L'ion NO_3^- a la structure d'un triangle équilatéral avec l'azote au centre: [d(NO) = 1,21 Å].

L'acide nitrique anhydre est un liquide incolore (qui jaunit rapidement au cours du magasinage) dont le point d'ébullition est 86°. L'ébullition s'accompagne de la décomposition partielle de l'acide:

$$4HNO_3 = 2H_2O + 4NO_2 + O_2$$

En se dissolvant dans l'acide distillé. le dioxyde d'azote lui communique une coloration jaune ou rouge (suivant la quantité de NO_2). NO_2 se dégageant graduellement de la solution, cet acide nitrique est dit *fumant*. L'acide HNO_3 à 100 % exposé à la lumière se décompose lentement dès la température ordinaire.

HNO_3 se mélange à l'eau en toutes proportions. L'acide nitrique concentré, utilisé en laboratoire, contient environ 65 % de HNO_3. Sa densité relative est 1,40. Sa composition correspond approximativement à la formule $HNO_3 \cdot 2H_2O$.

Au point de vue chimique l'acide nitrique manifeste tout d'abord le caractère d'un *oxydant énergique*. Dans ce cas, le produit final de la réduction de HNO_3 modérément concentré est essentiellement NO, tandis que l'acide concentré donne par réduction NO_2.

Le principal produit primitif de la réduction de l'acide HNO_3 concentré est probablement l'acide nitreux. Si l'on effectue cette réduction dans des solutions modérément concentrées, il ne se dégage parmi les gaz de sa décomposition que de NO (NO_2 réagissant avec l'eau donne, en effet, HNO_3 et NO). Toutefois, lorsque la concentration augmente c'est la *réversibilité* de la réaction

$$3NO_2 + H_2O \rightleftarrows 2HNO_3 + NO + 33 \text{ kcal}$$

qui acquiert une importance considérable. Lorsque les réactifs sont pris dans des rapports stœchiométriques, son équilibre est déplacé à droite. Toutefois, l'augmentation graduelle de la concentration de HNO_5 le déplace toujours plus à gauche. Pour cette raison, le produit final majeur de la réduction de l'acide HNO_3 concentré est NO_2 et non pas NO.

Tous les métaux qui se rencontrent communément dans la pratique, à l'exception de Au et de Pt, sont transformés par l'acide nitrique concentré en oxydes. Si ces derniers sont solubles dans HNO_3, ils donnent des nitrates. Suivant ce schéma l'acide nitrique dissout aussi bien les métaux comme Cu, Hg et Ag qui se trouvent dans la série des potentiels normaux d'oxydo-réduction à droite de l'hydrogène.

Certains métaux qui réagissent brutalement avec l'acide nitrique dilué (comme Fe) ne sont pratiquement pas attaqués par l'acide concentré (et surtout par l'acide fumant). Cela est dû à la formation à leur surface d'une pellicule très fine, mais compacte (et protectrice) de l'oxyde insoluble dans l'acide. Grâce à cette « passivation » du fer, il est possible de transporter l'acide nitrique concentré dans des citernes en acier.

L'acide nitrique concentré (et surtout l'acide fumant) agit très énergiquement sur certains éléments non métalliques. Ainsi, le soufre est oxydé par HNO_3, porté à ébullition, jusqu'à l'état de

H_2SO_4, le charbon donne CO_2, etc. Les tissus animaux et végétaux sont désintégrés par HNO_3.

Pour distinguer l'acide nitrique de l'acide nitreux, il est important de prendre en considération leur comportement vis-à-vis de l'iodure d'hydrogène. Alors que HNO_2 l'oxyde immédiatement jusqu'à l'état d'iode, l'acide nitrique *dilué* n'agit pas sur HI. Par contre, HNO_3 *concentré* oxyde non seulement HI, mais encore HCl. Toutefois, dans ce dernier cas la réaction est réversible:

$$HNO_3 + 3HCl \rightleftarrows 2H_2O + NClO + Cl_2$$

Le mélange de HNO_3 et de HCl concentrés porte le nom d'*eau régale*. Elle agit beaucoup plus énergiquement que chacun de ces acides pris séparément. Même Au et Pt se dissolvent aisément dans l'eau régale avec formation de *chlorures* correspondants:

$$Au + HNO_3 + 3HCl = AuCl_3 + NO + 2H_2O$$
$$3Pt + 4HNO_3 + 12HCl = 3PtCl_4 + 4NO + 8H_2O$$

Le principe actif de l'eau régale est, d'une part, le chlore à l'état naissant et, de l'autre, le chlorure de nitrosyle qui le cède facilement.

Outre sa fonction oxydante, HNO_3 manifeste très énergiquement sa fonction *acide*. Comme par dilution de la solution la première de ces fonctions s'affaiblit, tandis que l'autre se renforce, les réactions de nombreux métaux avec HNO_3 dilué évoluent d'après le type général, c'est-à-dire avec déplacement d'hydrogène. Or, ce dernier ne se dégage pas, mais sert à réduire l'excédent de HNO_3 jusqu'à ses dérivés à l'état de valence inférieur de l'azote, en NH_3 par exemple. En général, on obtient un mélange de divers produits de réduction.

Le caractère des produits finals de reduction de HNO_3 dépend de plusieurs facteurs: la concentration de l'acide, la nature du réducteur, la température, etc. L'influence de la concentration de l'acide même sur la nature des produits de réduction (toutes choses égales d'ailleurs) est représentée fig. 117. En faisant bouillir les nitrates dans un milieu alcalin en présence de la poudre d'aluminium, on peut les réduire quantitativement en ammoniac. Cette réaction obéit à l'équation suivante:

$$8Al + 3NaNO_3 + 5NaOH + 2H_2O = 8NaAlO_2 + 3NH_3$$

Monoacide *extrêmement fort*, HNO_3 forme des sels très stables dans les conditions ordinaires. Tout comme l'ion NO_3' lui-même, la plupart des *nitrates* sont incolores. Presque tous sont facilement solubles dans l'eau. Nombre d'entre eux trouvent des applications pratiques les plus variées.

Quand on les chauffe suffisamment, les nitrates se décomposent, le caractère de leur désintégration dépend de la nature du cation. Les sels des métaux les plus actifs (disposés dans la série des potentiels normaux à gauche de Mg) se transforment avec perte d'un oxygène en *nitrites* correspondants. Les sels des métaux moins actifs (comme Mg, Cu) se décomposent avec formation d'*oxydes* et ceux des

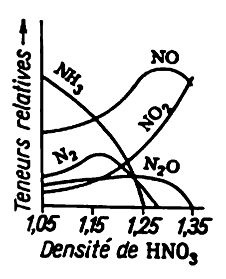


Fig. 117. Produits de la réduction de HNO_3 par le fer

métaux encore moins actifs (situés à droite de Cu) donnent les *métaux libres*. On pourrait citer à titre d'exemples les réactions suivantes:

$$2NaNO_3 = 2NaNO_2 + O_2$$

$$2Pb(NO_3)_2 = 2PbO + 4NO_2 + O_2$$

$$2AgNO_3 = 2Ag + 2NO_2 + O_2$$

La différence d'évolution de ces réactions s'explique par la différence de stabilité des nitrites et oxydes correspondants aux températures de décomposition. Dans ces conditions, le nitrite de Na est encore suffisamment stable, alors que celui de Pb ne l'est déjà plus. L'oxyde de Pb est encore stable, alors que le nitrite et l'oxyde de Ag ne le sont pas, ce qui entraîne la séparation du métal libre.

Etant donné la facilité avec laquelle les nitrates cèdent leur oxygène aux températures élevées, leurs mélanges contenant des corps combustibles brûlent avec une extrême rapidité. C'est cette propriété qui explique l'utilisation des nitrates en pyrotechnie et dans la fabrication de la poudre noire.

La *poudre noire* est un mélange intime de KNO_3, de soufre et de charbon. La poudre noire normale (68 % de KNO_3, 15 % de S et 17 % de C) répond approximativement à la composition suivante:

$$2KNO_3 + 3C + S$$

Sa combustion se déroule d'après l'équation

$$2KNO_3 + 3C + S = N_2 + 3CO_2 + K_2S + 169 \text{ kcal}$$

L'anhydride correspondant à l'acide nitrique peut être obtenu par réaction de NO_2 avec l'ozone:

$$2NO_2 + O_3 = O_2 + N_2O_5$$

L'*anhydride nitrique* N_2O_5 se présente sous forme de cristaux incolores, très volatils (point de sublimation 32°). Ces derniers sont constitués des ions NO_2^+ et NO_3^-, tandis qu'à l'état de vapeur l'anhydride nitrique se compose de molécules isolées dont la constitution répond à la formule: $O_2N — O — NO_2$. Il est très instable et se décompose lentement en dioxyde d'azote et oxygène même dans les conditions normales (parfois cette décomposition s'accélère au point d'acquérir un caractère explosif). Oxydant énergique, N_2O_5 réagit violemment avec de nombreux corps. Avec l'eau il forme l'acide nitrique.

§ 4. **Phosphore.** Le phosphore se classe parmi les éléments extrêmement répandus: il constitue environ 0,04 % du nombre total d'atomes de l'écorce terrestre. Le phosphore joue un rôle de tout premier ordre chez les êtres vivants, car il entre dans la composition de nombreux protides, notamment des tissus nerveux et cérébral, ainsi que des os et des dents. Les amas de phosphore se rencontrent essentiellement sous forme d'*apatite*, minerai de composition $Ca_5X(PO_4)_3$, avec X = F, plus rarement Cl ou OH, et de gisements de *phosphorites* qui se composent de $Ca_3(PO_4)_2$ avec différentes impuretés.

On obtient le phosphore libre à partir du phosphate calcique naturel par calcination en présence de sable (SiO_2) et de charbon au four électrique. La réaction obéit à l'équation globale

$$Ca_3(PO_4)_2 + 3SiO_2 + 5C = 3CaSiO_3 + 5CO + 2P$$

Le schéma du four électrique pour la production du phosphore est représenté fig. 118 (*A* — électrodes massives en charbon ; *B* — charge de mélange de phosphate, de sable et de charbon ; *D* — évacuation de la scorie liquide ; *C* — sortie des vapeurs de phosphore). Les vapeurs de phosphore formées sont évacuées dans des condenseurs arrosés d'eau et sont collectées ensuite dans un récepteur où le phosphore fondu vient s'accumuler dans l'eau.

A l'état de vapeur (au-dessous de 800°) et à l'état liquide le phosphore est tétratomique, la molécule P_4 ayant la structure d'un tétraèdre régulier (fig. 119). On connaît plusieurs variétés allotropiques de phosphore solide. Pratiquement, on en rencontre deux: le phosphore blanc et le phosphore rouge.

On obtient la variété blanche, par refroidissement des vapeurs de phosphore. Elle est caractérisée par sa densité relative 1,8, son point de fusion 44° et son point d'ébullition 281°. Le phosphore blanc n'est pratiquement pas soluble dans l'eau, mais se dissout facilement dans le sulfure de carbone CS_2. On le conserve sous l'eau et, autant que possible, à l'abri de la lumière. Au cours du stockage le phosphore blanc se transforme très lentement en variété rouge

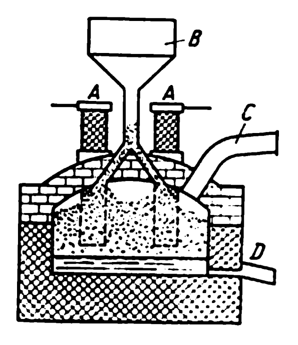


Fig. 118. Four électrique pour la production du phosphore (vue schématique)

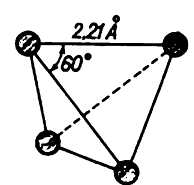


Fig. 119. Structure de la molécule de P_4

plus stable. Cette transformation s'accompagne d'un dégagement de chaleur (*chaleur de transition*):

$$P_{blanc} = P_{rouge} + 4 \text{ kcal}$$

Ce phénomène s'accélère sensiblement à chaud et sous l'action de la lumière. Dans la pratique, on obtient du phosphore rouge par chauffage lent du phosphore blanc à 280-340° (dans un appareil étanche). Le phosphore rouge est surtout utilisé dans la fabrication des allumettes. Le phosphore rouge est une poudre de densité relative égale à 2,3, insoluble dans le sulfure de carbone, se sublimant à chaud (point de sublimation 416°). En se condensant, ses vapeurs redonnent du phosphore blanc. Ce dernier, à l'opposé du phosphore rouge, est un *poison très violent*.

Le phosphore est beaucoup plus actif au point de vue chimique que l'azote. C'est ainsi qu'il se combine à l'oxygène, aux halogènes, au soufre et à de nombreux métaux. Il se forme dans ce dernier cas des *phosphures* (Mg_3P_2, Ca_3P_2, etc.) analogues aux nitrures.

Le phosphore blanc est bien plus actif que le phosphore rouge. Il s'oxyde lentement à l'air même aux basses températures et s'enflamme dès 50°, alors que le phosphore rouge ne s'oxyde presque pas

à l'air et ne s'enflamme qu'à 250°. De même d'autres réactions se déroulent avec le phosphore blanc bien plus énergiquement qu'avec le phosphore rouge. Cette différence d'activité entre les variétés allotropiques est un cas général : des deux variétés d'un même corps, c'est la moins stable qui est la plus active.

En chauffant du phosphore blanc jusqu'à 220° sous pression de 12 000 atm, on peut obtenir du phosphore noir (densité relative 2,7). Ce dernier ressemble au graphite par aspect extérieur, est un assez bon conducteur de l'électricité. Au point de vue chimique il est un peu moins actif que le phosphore rouge.

Le phosphore ne se combine pratiquement pas à l'*hydrogène*. Toutefois, par décomposition de certains phosphures avec l'eau, notamment d'après la réaction

$$Ca_3P_2 + 6H_2O = 3Ca(OH)_2 + 2PH_3$$

on peut obtenir le ***phosphure d'hydrogène gazeux*** PH_3, analogue à l'ammoniac. Le phosphure d'hydrogène est un gaz incolore, très toxique (F —134°, Eb —88°). Il a une odeur nauséabonde (de poisson pourri), s'enflamme aisément à l'air et possède les propriétés d'un réducteur très énergique. A l'opposé de l'ammoniac, les réactions d'addition sont peu caractéristiques de PH_3 : les sels de *phosphonium* (PH_4^+) ne sont connus que pour un petit nombre d'acides ($HClO_4$, HCl, HBr, HI) et sont très instables. Quant à l'eau, elle ne réagit pas avec PH_3 (bien que PH_3 s'y dissolve assez aisément).

Quand on décompose les phosphures par l'eau, il se forme toujours, en même temps que PH_3, de petites quantités de *phosphure d'hydrogène liquide* P_2H_4 qui par sa composition est analogue à l'hydrazine. Il est incolore (F —99°, Eb +52°), s'enflammant spontanément à l'air.

L'un des procédés utilisés pour l'obtention de PH_3 consiste à chauffer du phosphore blanc en présence d'une solution aqueuse concentrée d'alcali. La réaction est la suivante :

$$8P + 3Ba(OH)_2 + 6H_2O = 2PH_3 \uparrow + 3Ba(H_2PO_2)_2$$

Parallèlement, il se forme un sel d'acide hypophosphoreux.

Par action de H_2SO_4 sur ce sel on peut obtenir de l'*acide hypophosphoreux* H_3PO_2 libre. Bien qu'il contienne 3 atomes d'hydrogène par molécule, cet acide n'est qu'un *monoacide* (assez fort d'ailleurs), ce qui s'accorde avec sa formule développée :

```
H—O   H
   \ /
    P
   // \
  O    H
```

Les sels de l'acide hypophosphoreux (*hypophosphites*) sont en règle générale incolores et très solubles dans l'eau.

L'acide hypophosphoreux ($K = 9 \cdot 10^{-2}$) se présente sous forme de masse cristalline incolore (F 27°) facilement soluble dans l'eau.

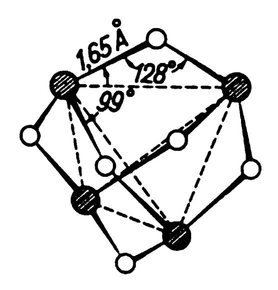


Fig. 120. Structure spatiale de P_4O_6

Dans un milieu fortement acide (particulièrement si l'on chauffe) c'est un réducteur très énergique. C'est ainsi qu'il réduit les sels de mercure en métal:

$$HgCl_2 + H_3PO_2 + H_2O = H_3PO_3 + Hg + 2HCl$$

Par contre, en solutions diluées à froid H_3PO_2 n'est oxydé ni par l'oxygène de l'air, ni par l'iode libre.

La réaction du phosphore avec l'*oxygène* conduit, suivant les conditions, à la formation de produits variés. Quand on brûle du phosphore dans un excès d'oxygène (ou d'air), on obtient un oxyde supérieur, le *diphosphoro-pentoxyde* (*anhydride phosphorique*) P_2O_5. Par contre, la combustion en présence d'un manque d'air ou l'oxydation lente entraînent essentiellement la formation de *sesquioxyde de phosphore* (*anhydride phosphoreux*) P_2O_3, ce dernier est une masse cristalline blanche ressemblant à la cire (F 24°, Eb 175°). La détermination de sa masse moléculaire conduit à la formule double P_4O_6 en corrélation avec la structure développée représentée fig. 120.

Chauffé à l'air, l'anhydride phosphoreux se transforme en P_2O_5. Cette oxydation se développe graduellement dans les conditions normales et s'accompagne d'une luminescence que l'on peut observer dans l'obscurité. En réagissant avec l'eau, P_2O_3 donne lentement l'acide phosphoreux:

$$P_2O_3 + 3H_2O = 2H_3PO_3$$

Tout comme le phosphore blanc, l'anhydride phosphoreux est un poison violent.

L'acide phosphoreux H_3PO_3 libre se présente sous forme de cristaux incolores facilement solubles dans l'eau. C'est un *réducteur puissant* (mais qui agit lentement dans la plupart des cas). Malgré la présence dans sa molécule de 3 atomes d'hydrogène, H_3PO_3 agit comme un *diacide* de force moyenne. Ses sels dits *phosphites* sont, en règle générale, incolores et difficilement solubles dans l'eau. Parmi les dérivés des métaux les plus communs, seuls les sels de Na, K et Ca sont bien solubles.

La constitution de l'acide phosphoreux peut être éxprimée par les formules développées suivantes

$$\begin{matrix} H-O \\ H-O \end{matrix}\!\!>\! P-O-H \quad \text{ou} \quad \begin{matrix} H-O \\ H-O \end{matrix}\!\!>\! P \!\!<\!\! \begin{matrix} H \\ O \end{matrix}$$

C'est la deuxième formule qui répond à l'acide lui-même, tandis que ses dérivés sont connus sous les deux structures.

On peut préparer l'acide phosphoreux (F 74°, $K_1 = 2 \cdot 10^{-2}$, $K_2 = 2 \cdot 10^{-7}$) par hydrolyse de PCl_3 et évaporation subséquente du liquide au début de sa cristallisation. Dans les conditions normales ses solutions ne sont pas notablement oxydées par l'oxygène de l'air. Sa réaction avec le chlorure mercurique se déroule lentement :

$$H_3PO_3 + 2HgCl_2 + H_2O = H_3PO_4 + Hg_2Cl_2 + 2HCl$$

L'oxyde le plus caractéristique du phosphore, le *diphosphoropentoxyde* (ou *anhydride phosphorique*) P_2O_5, est une poudre blanche amorphe, inodore qui se sublime quand on la chauffe fortement. La détermination de sa masse moléculaire à l'état de vapeur indique qu'il répond à la formule double P_4O_{10} à laquelle correspond la structure spatiale représentée fig. 121. L'anhydride phosphorique attire très énergiquement l'humidité et s'emploie très fréquemment pour la *dessiccation* des gaz.

La réaction de P_2O_5 avec l'eau s'accompagne de l'addition de celle-ci. Selon le nombre de molécules de H_2O additionnées peuvent se former les variétés hydratées essentielles suivantes :

$$P_2O_5 + H_2O = 2HPO_3 \text{ (acide } \textit{méta}\text{phosphorique)}$$

$$P_2O_5 + 2H_2O = H_4P_2O_7 \text{ (acide } \textit{pyro}\text{phosphorique)}$$

$$P_2O_5 + 3H_2O = 2H_3PO_4 \text{ (acide } \textit{ortho}\text{phosphorique)}$$

Comme le montre cette confrontation, c'est l'acide *ortho*phosphorique appelé généralement acide *phosphorique* tout court qui est le plus riche en eau. Quand on le chauffe, il élimine l'eau en formant

successivement les acides *pyro*phosphorique et *méta*phosphorique:

$$2H_3PO_4 = H_2O\uparrow + H_4P_2O_7 \quad \text{et} \quad H_4P_2O_7 = H_2O\uparrow + 2HPO_3$$

Inversement, en faisant agir l'eau sur l'acide métaphosphorique, on transforme ce dernier en acide pyrophosphorique et ensuite en acide orthophosphorique. Toutefois, cette transition à froid s'opère

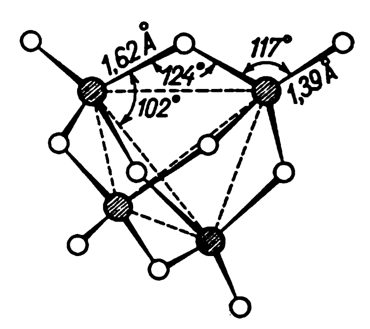


Fig. 121. Structure spatiale de P_4O_{10}

avec une lenteur extrême. Pour cette raison, chaque acide réagit comme un individu chimique. Leurs formules développées sont indiquées ci-après:

$$HO-P\begin{matrix}\nearrow O\\ \searrow O\end{matrix} \qquad \begin{matrix} & HO & & OH & \\ & | & & | & \\ O= & P & -O- & P & =O\\ & | & & | & \\ & HO & & OH & \end{matrix} \qquad \begin{matrix} & OH & \\ & | & \\ HO- & P & =O\\ & | & \\ & OH & \end{matrix}$$

Pour différencier l'acide orthophosphorique ($K_1 = 7\cdot10^{-3}$, $K_2 = 6\cdot10^{-8}$, $K_3 = 3\cdot10^{-12}$) des acides méta et pyrophosphorique, on se sert de la réaction avec $AgNO_3$ qui en présence d'ion PO_4''' forme un précipité *jaune* de Ag_3PO_4, et en présence d'ions P_2O_7'''' et PO_3' un précipité *blanc* de sel d'argent correspondant. On distingue les deux derniers acides l'un de l'autre par leur action sur la protéine: l'acide pyrophosphorique ne la coagule pas, alors que l'acide métaphosphorique le fait.

Parmi les acides du phosphore pentavalent, c'est le composé orthohydraté H_3PO_4 qui a le plus d'importance au point de vue pratique. Il est commode de l'obtenir en oxydant le phosphore par l'acide nitrique:

$$3P + 5HNO_3 + 2H_2O = 3H_3PO_4 + 5NO$$

On obtient H_3PO_4 à l'échelle industrielle à partir de P_2O_5 qui se forme lorsqu'on brûle le phosphore (ou ses vapeurs) dans l'air.

L'acide phosphorique est un corps cristallin incolore, déliquescent à l'air (F 42°). Il se vend généralement sous forme d'une solution aqueuse à 85 %, de consistance sirupeuse. A l'encontre des autres dérivés du phosphore, H_3PO_4 n'est pas toxique. Il ne manifeste pas du tout de propriétés oxydantes.

Triacide de force moyenne, H_3PO_4 est capable de donner trois séries de sels, notamment:

Sels acides	NaH_2PO_4	dihydrogénophosphate de sodium
	Na_2HPO_4	hydrogénophosphate de sodium
Sel neutre	Na_3PO_4	phosphate de sodium trisubstitué

Tous les dihydrogénophosphates sont bien solubles dans l'eau, tandis que parmi les hydrogénophosphates et les phosphates neutres seul un petit nombre sont solubles, notamment les sels de Na (fig. 122). En règle générale, les phosphates sont incolores.

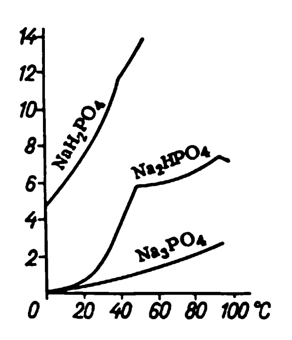


Fig. 122. Solubilité des phosphates de sodium (mole/l de H_2O)

Les dérivés de l'acide phosphorique trouvent des applications variées dans des différentes branches de l'industrie. C'est pourtant en agriculture qu'ils jouent le rôle le plus important. Cela concerne notamment le phosphate acide de calcium qui répond à la formule $Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$. Ce corps est la base de l'engrais chimique phosphoré le plus important qu'est le *superphosphate*.

On obtient le superphosphate en traitant par l'acide sulfurique la phosphorite naturelle ou les concentrés d'apatite préalablement pulvérisés. Après un malaxage soigné la masse humide est soumise pendant un certain temps à la « maturation ». Il se forme alors d'après la réaction

$$Ca_3(PO_4)_2 + 2H_2SO_4 = 2CaSO_4 + Ca(H_2PO_4)_2$$

un mélange de sulfate et de dihydrogénophosphate de calcium. Après broyage il s'emploie comme engrais sous le nom de superphosphate simple. Le phosphore qui entre dans la composition de $Ca(H_2PO_4)_2$, bien soluble, est facilement assimilé par les plantes.

Un grand inconvenient de l'engrais considéré est qu'il contient du « ballast » sous forme de $CaSO_4$. Pour la production du superphosphate double à partir de la phosphorite naturelle, on sépare d'abord l'acide phosphorique:

$$Ca_3(PO_4)_2 + 3H_2SO_4 = 3CaSO_4 \downarrow + 2H_3PO_4$$

Après avoir séparé le précipité de $CaSO_4$, on traite par l'acide obtenu une nouvelle portion de phosphorite:

$$Ca_3(PO_4)_2 + 4H_3PO_4 = 3Ca(H_2PO_4)_2$$

Parfois, au lieu de procéder ainsi, on neutralise H_3PO_4 par la chaux gâchée. Il se forme alors un *précipité* de $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$ qui est, lui aussi, un engrais efficace. Sur de nombreux sols (présentant un caractère acide), le phosphore est assez bien assimilé par les plantes à partir de la phosphorite finement pulvérisée.

Pour concentrer encore les éléments indispensables aux plantes, il est important de fabriquer des engrais mixtes. Le plus efficace parmi ces engrais est l'*ammophos* [mélange de $NH_4H_2PO_4$ et de $(NH_4)_2HPO_4$] qui est obtenu par action directe de l'ammoniac sur l'acide phosphorique. Une tonne d'ammophos remplace trois tonnes de superphosphate simple et une tonne de $(NH_4)_2SO_4$. Le mélange d'ammophos et de KNO_3 (dit *azophoska*) est particulièrement commode à utiliser étant donné qu'il contient tous les éléments N, P et K, indispensables à la nutrition des plantes.

Pour juger des quantités d'éléments consommés par les plantes cultivées, il suffit de se reporter au tableau ci-après (valeurs approchées en kilogrammes par tonne):

Elément	Seigle d'hiver		Froment de printemps		Pommes de terre		Betteraves à sucre	
	grain	paille	grain	paille	tubercules	verts	racine	verts
N	14,0	4,5	20,5	6,0	3,0	3,0	2,0	3,0
P	3,7	1,1	3,7	0,9	0,7	0,7	0,4	0,4
K	5,0	8,3	5,0	6,2	5,0	7,0	2,1	4,1

Chaque récolte prélève annuellement sur le sol des quantités très considérables de chacun de ces éléments, ce qu'il est indispensable de compenser en les réintroduisant dans les sols sous forme des fumures.

La réaction entre le phosphore et le *soufre* n'intervient que lorsqu'on chauffe leur mélange (dans une atmosphère de CO_2). On peut obtenir ainsi des *sulfures de phosphore* jaunes dont les plus importants sont ceux qui répondent aux formules P_4S_3, P_4S_7 et P_4S_{10}. La formation d'un de ces sulfures dépend des quantités relatives des deux éléments en présence. A l'air sec tous les trois sulfures sont stables à température ordinaire, mais chauffés, ils s'enflamment et brûlent:

$$P_4S_3 + 8O_2 = 2P_2O_5 + 3SO_2$$

Les combinaisons *halogénées* du phosphore se forment par interaction des éléments se déroulant, en règle générale, d'une façon très énergique. Les halogénures des types $PHal_3$ et $PHal_5$ (à l'excep-

tion de PI_5) sont connus pour tous les halogènes. Toutefois, ce sont presque exclusivement les dérivés du chlore qui présentent un intérêt pratique.

Le *trichlorure de phosphore* PCl_3 se forme par union du chlore sec au phosphore en excès. Le phosphore s'enflamme et brûle:

$$2P + 3Cl_2 = 2PCl_3$$

Le trichlorure de phosphore est un liquide incolore, fumant fortement à l'air humide, qui réagit énergiquement avec l'eau:

$$PCl_3 + 3H_2O = H_3PO_3 + 3HCl$$

PCl_3 est donc le *chlorure d'acide phosphoreux.*

Par action du chlore en excès sur PCl_3 on obtient des cristaux incolores de *pentachlorure de phosphore*:

$$PCl_3 + Cl_2 \rightleftarrows PCl_5$$

Ainsi qu'on le voit d'après cette équation, la réaction est réversible. Dans les conditions normales son équilibre est déplacé à droite et au-dessus de 300°, à gauche.

Etant le *chlorure d'acide phosphorique*, PCl_5 est complètement décomposé par l'eau avec formation de H_3PO_4 et HCl. Cette réaction se déroule en deux stades (le second étant plus lent que le premier):

$$PCl_5 + H_2O = POCl_3 + 2HCl \quad \text{et} \quad POCl_3 + 3H_2O = H_3PO_4 + 3HCl$$

L'*oxychlorure de phosphore* $POCl_3$ obtenu dans le premier stade est un liquide incolore. Tout comme les deux chlorures de phosphore, $POCl_3$ trouve des applications en synthèses organiques. Les vapeurs des trois corps sont toxiques.

La structure des halogénures $PHal_3$ est représentée par des pyramides à base triangulaire avec l'atome de P au sommet. Leurs principales constantes sont résumées ci-après:

Corps	PF_3	PCl_3	PBr_3	PI_3
Point de fusion (°C)	−152	−94	−40	+61
Point d'ébullition (°C)	−101	+75	+173	

L'iodure de phosphore est rouge, alors que les autres halogénures $PHal_3$ sont incolores.

Parmi les halogénures $PHal_5$ le dérivé iodé est inconnu. Le pentafluorure de phosphore est un gaz incolore (F −94°, Eb −85°), le pentachlorure se sublime à 159°, le pentabromure (F 106°) existe sous deux variétés: rouge et jaune clair. A l'état de vapeur ces halogénures ont les structures du type d'une bipyramide trigonale (fig. 123). Le réseau cristallin de PCl_5 se compose d'ions $[PCl_4]^+$

et $[PCl_6]^-$, tandis que celui de PBr_5 se compose d'ions $[PBr_4]^+$ et Br^-.

Tous les halogénures de phosphore ont une tendance caractéristique nette aux *réactions d'addition*. Comme manifestation particulière du caractère non saturé de PCl_3 on peut considérer son oxydation graduelle (extrêmement lente) par l'oxygène atmosphérique en

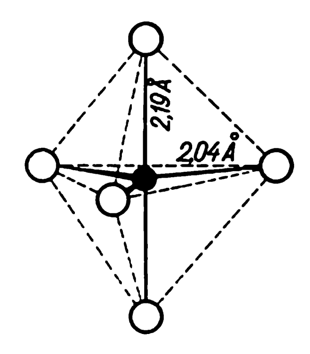


Fig. 123. Structure de la molécule de PCl_5

$POCl_3$ (F 1°, Eb 107°). Tous les halogénures de phosphore sont facilement décomposés par l'eau.

§ 5. **Sous-groupe de l'arsenic.** La teneur de l'écorce terrestre en éléments du sous-groupe considéré est relativement faible et va en diminuant quand on passe de l'*arsenic* ($1 \cdot 10^{-4}$ %) à l'*antimoine* ($5 \cdot 10^{-6}$ %) et enfin au *bismuth* ($2 \cdot 10^{-6}$ %). Ils se rencontrent essentiellement sous forme de leurs minerais *sulfurés*: le *réalgar* (As_4S_4), l'*orpiment* (As_2S_3), la *stibine* (Sb_2S_3) et la *bismuthine* (Bi_2S_3). Les trois éléments accompagnent souvent les minerais de divers métaux sous forme d'impuretés. Ils peuvent en être isolés comme produits accessoires au cours de l'élaboration de ces métaux.

Pour produire As, Sb et Bi à partir de leurs minerais sulfurés, on grille à l'air ces derniers, les sulfures se transformant en oxydes qui sont ensuite réduits par le charbon. Les réactions sont les suivantes:

$$2E_2S_3 + 9O_2 = 6SO_2 + 2E_2O_3$$

$$E_2O_3 + 3C = 3CO + 2E$$

A l'état libre les éléments du sous-groupe de l'arsenic présentent un aspect métallique et sont d'assez bons conducteurs de la chaleur et de l'électricité. Toutefois, ils sont très cassants et peuvent être

facilement réduits en poudre. Leurs constantes essentielles (ainsi que celles de l'azote et du phosphore) sont résumées ci-après:

Elément	Dans les conditions normales		Point de fusion (°C)	Point d'ébullition (°C)	Densité relative à l'état solide
	Etat	Couleur			
N	gaz	incolore	—240	—196	1,0
P	solide	blanc	44	280	1,8
As	»	gris	814 (36 atm)	610	5,7
Sb	»	argenté	631	1 635	6,6
Bi	»	rougeâtre	271	1 560	9,8

Dans les conditions ordinaires Sb reste inaltéré à l'air, tandis que As et Bi s'oxydent légèrement en surface. L'arsenic et ses analogues ne sont solubles ni dans l'eau, ni dans les solvants organiques. Ils donnent aisément des alliages avec de nombreux métaux.

Tout comme le phosphore, l'*arsenic* existe en plusieurs variétés allotropiques dont la variété *grise* est la plus stable. Par refroidissement brusque des vapeurs de As on obtient de l'arsenic *jaune*, de densité relative 2,0, tandis que par sublimation de As dans un courant d'hydrogène il se forme de l'arsenic amorphe *noir*, de densité relative 4,7. L'*antimoine*, au point de vue allotropie, ressemble beaucoup à l'arsenic, tandis que pour le bismuth dans les conditions normales on ne connaît qu'une seule variété.

L'arsenic est essentiellement utilisé comme additif de plomb (0,5 % environ) dans la fabrication des plombs de chasse. Il augmente la dureté du métal et lui permet de se solidifier sous forme de gouttes rigoureusement sphériques.

Ses combinaisons sont utilisées en médecine ainsi qu'en mégisserie et en pelleterie. Elles s'emploient également dans la production de verre, dans la manufacture de la porcelaine, etc. Toutefois, le domaine le plus important c'est l'agriculture où les dérivés de As servent comme parasiticides pour la protection des plantes cultivées. La production mondiale annuelle de l'arsenic s'élève à 50 000 t environ.

L'*antimoine* est un constituant important de certains alliages spéciaux (les caractères d'imprimerie, métaux antifriction, etc.). Ses combinaisons s'emploient en industrie du caoutchouc, verrerie, teinturerie, manufactures d'allumettes, etc. La production annuelle de l'antimoine dans le monde se chiffre par 50 000 t environ.

Le *bismuth* sert principalement à élaborer des *alliages très fusibles*. Ces alliages sont utilisés dans les matériels contre-incendie, les appareils de signalisation, etc. Les combinaisons de Bi sont utilisées surtout en médecine, cosmétique et verrerie. La production mondiale annuelle de Bi s'élève à 2000 t.

As, Sb et Bi se disposent dans la série des potentiels normaux d'oxydo-réduction entre l'hydrogène et le cuivre. Aussi ne déplacent-ils pas l'hydrogène des acides, mais peuvent être dissous sous l'action des oxydants:

$$2As + 5Cl_2 + 8H_2O = 2H_3AsO_4 + 10HCl$$
$$Bi + 4HNO_3 = Bi(NO_3)_3 + NO + 2H_2O$$

Les dérivés solubles des trois éléments sont des poisons très violents.

Chauffés à l'air, As, Sb et Bi brûlent avec formation d'oxydes de formule générale E_2O_3. Ils s'unissent aisément aux halogènes et au soufre. La formation de combinaisons déterminées avec les métaux est moins caractéristique de ces éléments que de l'azote et du phosphore. Toutefois, on connaît des corps analogues aux nitrures et aux phosphures: les *arséniures*, les *antimoniures* et les *bismuthures* comme Mg_3As_2, Mg_3Sb_2 et Mg_3Bi_2.

En faisant agir sur ces corps des acides dilués, on peut obtenir des produits analogues à l'ammoniac et au phosphure d'hydrogène, savoir l'*arséniure d'hydrogène* (ou hydrogène arsénié, ou arsine), l'*antimoniure d'hydrogène* (ou hydrogène antimonié, ou stibine) et le *bismuthure d'hydrogène* de formule EH_3. Les réactions se déroulent ainsi:

$$Mg_3E_2 + 6HCl = 3MgCl_2 + 2EH_3$$

Ces corps étant peu stables se décomposent plus ou moins en éléments dès leur formation et se dégagent mélangés à l'hydrogène. Cela caractérise particulièrement BiH_3 qui, à cause de son instabilité extrême, n'a presque pas été étudié jusqu'à présent.

L'arséniure d'hydrogène et l'antimoniure d'hydrogène sont des gaz incolores, très toxiques. Le premier a une odeur alliacée, le deuxième présente une odeur analogue à celle du sulfure d'hydrogène. Leurs points de fusion et points d'ébullition sont indiqués ci-après et comparés aux données correspondantes de l'ammoniac et du phosphure d'hydrogène:

	NH_3	PH_3	AsH_3	SbH_3
Point de fusion (°C)	−78	−134	−116	−88
Point d'ébullition (°C)	−33	−88	−62	−17

L'activité réductrice des hydrures dans la suite NH_3 — PH_3 — — AsH_3 — SbH_3 augmente progressivement de gauche à droite. Les réactions d'addition caractéristiques de l'ammoniac ne s'observent plus du tout dans le cas de l'arsine et de la stibine. Les

deux corps sont assez solubles dans l'eau, mais ne réagissent pas chimiquement avec celle-ci. Quand on chauffe AsH_3 et SbH_3, elles se décomposent facilement en leurs éléments. Toutefois, allumées à l'air, elles brûlent avec formation d'eau et d'oxydes correspondants.

Outre la décomposition des arséniures et des antimoniures par les acides, AsH_3 et SbH_3 peuvent être préparés tous deux par action de l'hydrogène naissant sur les composés solubles de l'arsenic et de l'antimoine les plus variés comme suit :

$$As_2O_3 + 6Zn + 12HCl = 6ZnCl_2 + 2AsH_3 + 3H_2O$$

C'est sur cette réaction, combinée à la décomposition subséquente par chaleur de AsH_3, que repose l'un des procédés de détection de l'arsenic.

Les *oxydes* de As, Sb et Bi répondent à la formule E_2O_3. Ils s'obtiennent facilement quand on chauffe ces éléments à l'air et constituent des corps solides de couleur blanche (As_2O_3 et Sb_2O_3) ou jaunâtre (Bi_2O_3). Le *sesquioxyde d'arsenic* (ou l'*anhydride arsénieux*) As_2O_3 est assez soluble dans l'eau, alors que les deux autres sont presque insolubles.

Les propriétés chimiques des *hydroxydes* $E(OH)_3$ correspondant aux oxydes varient très régulièrement dans la suite As — Sb — Bi. Tous sont *amphotères*, $As(OH)_3$ présentant surtout un caractère acide et $Sb(OH)_3$, basique, tandis que dans le cas de $Bi(OH)_3$ la fonction acide est exprimée si faiblement qu'elle ne se détecte que par la solubilité infime de cet hydroxyde dans les solutions concentrées de bases fortes. Ainsi, le caractère acide des hydroxydes $E(OH)_3$ dans la suite As — Sb — Bi diminue rapidement.

L'*acide arsénieux* H_3AsO_3 n'est connu qu'en solution. L'hydroxyde d'antimoine (dit *acide antimonieux*) et $Bi(OH)_3$ sont des précipités blancs. Les deux éléments sont caractérisés par des produits de déshydratation partielle des hydrates : $SbO(OH)$ et $BiO(OH)$. Les radicaux correspondants SbO (*antimonyle*) et BiO (*bismuthyle*) entrent fréquemment dans la composition des sels en y jouant le rôle de métaux monovalents.

La partie dissoute des hydroxydes de As et de Sb peut se dissocier simultanément d'après les réactions globales

$$E^{\cdot\cdot\cdot} + 3OH' \rightleftarrows E(OH)_3 = H_3EO_3 \rightleftarrows 3H^{\cdot} + EO_3'''$$

Quand on ajoute des acides à la solution, les équilibres reculent à gauche, et il se forme des sels des cations E^{3+}, tandis que l'addition des bases déplace les équilibres à droite, et on obtient respectivement des *arsénites* ou des *antimonites* avec l'anion EO_3^{3-}. La dissociation suivant le schéma acide peut se dérouler également avec élimination d'une molécule d'eau :

$$H_3EO_3 \rightleftarrows H^{\cdot} + EO_2' + H_2O$$

On obtient alors des sels des acides *méta*-arsénieux $HAsO_2$ et *méta*-antimonieux $HSbO_2$. Ces deux acides sont très faibles.

A la dissociation suivant le schéma acide de H_3AsO_3 correspondent les valeurs de $K_1 = 4\cdot10^{-10}$, $K_2 = 7\cdot10^{-13}$ et $K_3 = 4\cdot10^{-14}$, pour la dissociation suivant le schéma basique de $As(OH)_3$ on ne connaît que la valeur de $K_1 = 5\cdot10^{-15}$. On voit ainsi que les deux fonctions ne se manifestent que très faiblement. Pourtant, la fonction acide est beaucoup mieux prononcée que la fonction basique. L'acide arsénieux est particulièrement caractérisé par l'arsénite d'argent Ag_3AsO_3, jaune, pratiquement insoluble, alors que l'acide antimonieux ($K_1 = 10^{-11}$) est caractérisé par le méta-antimonite de sodium, sel incolore, difficilement soluble qui se sépare, généralement, sous forme de cristaux hydratés $NaSbO_2\cdot3H_2O$.

Etant donné que les propriétés basiques des hydroxydes $E(OH)_3$ vont en augmentant dans la suite As — Sb — Bi, la stabilité des sels à cation E^{3+} augmente elle aussi. En particulier, les sels des acides oxygénés de As^{3+} n'ont pas été isolés du tout, pour Sb^{3+} on ne connaît que quelques représentants, alors que le sel incolore de composition $Bi(NO_3)_3\cdot5H_2O$ est la combinaison la plus commune de bismuth. Les dérivés solubles de Sb^{3+} et de Bi^{3+} sont facilement décomposés par l'eau avec séparation de sels basiques.

De pair avec l'affaiblissement des propriétés acides et le renforcement des propriétés basiques des hydroxydes $E(OH)_3$ dans la suite As^{III} — Sb^{III} — Bi^{III}, on y constate aussi la diminution des propriétés réductrices. Autrement dit, la tendance des éléments au passage en combinaisons de valence supérieure décroît. L'acide arsénieux est un réducteur puissant en milieu basique, mais en milieu acide il s'oxyde beaucoup plus difficilement. L'acide antimonieux n'est pas un réducteur typique bien que son oxydation en milieu basique se déroule assez facilement. Enfin, l'hydroxyde de bismuth ne peut être oxydé qu'en milieu fortement basique et par les oxydants les plus puissants.

Les oxydes supérieurs de As et de Sb, savoir le *diarséno-pentoxyde* (*anhydride arsénique*) As_2O_5 et le *diantimono-pentoxyde* (*anhydride antimonique*) Sb_2O_5 peuvent être obtenus par chauffage de leurs hydrates qui se forment quand on oxyde As et Sb par l'acide nitrique concentré.

L'anhydride arsénique est une masse blanche vitreuse, déliquescente à l'air. La poudre jaunâtre de l'anhydride antimonique est très peu soluble dans l'eau.

L'*acide arsénique* H_3AsO_4 qui correspond à As_2O_5 peut être préparé selon la réaction

$$3As + 5HNO_3 + 2H_2O = 3H_3AsO_4 + 5NO$$

Il est très soluble dans l'eau, et sa force est à peu près équivalente à celle de l'acide phosphorique. Les formes hydratées déterminées ne sont pas caractéristiques de Sb_2O_5, et le précipité blanc amorphe $xSb_2O_5 \cdot yH_2O$ change sa composition suivant les modes de séparation. Il est peu soluble dans l'eau. Les propriétés acides de l'acide antimonique sont assez faibles.

Les sels de l'acide arsénique (les *arséniates*) dérivent essentiellement de l'acide *orthohydraté* H_3AsO_4. Les sels de l'acide antimonique (les *antimoniates*) dérivent généralement de l'acide *antimonique hexahydraté* $H[Sb(OH)_6]$ qui correspond à la variété *métahydratée*: $HSbO_3 \cdot 3H_2O$. Tout comme les phosphates, les arséniates et les antimoniates sont incolores et difficilement solubles dans l'eau.

L'acide arsénique ($K_1 = 6 \cdot 10^{-3}$, $K_2 = 2 \cdot 10^{-7}$, $K_3 = 3 \cdot 10^{-12}$) est très nettement caractérisé par son sel d'argent insoluble dans l'eau, présentant une coloration chocolat. On se sert souvent des différences de coloration de Ag_3AsO_3 et de Ag_3AsO_4 pour établir la valence de l'arsenic qui se trouve en solution. Parmi les sels de l'acide antimonique ($K_1 = 4 \cdot 10^{-5}$) on utilise en chimie analytique la formation du sel $Na[Sb(OH)_6]$ difficilement soluble pour la détection du sodium.

Par action de certains oxydants énergiques (Cl_2, etc.) sur l'hydroxyde de bismuth agité dans une solution concentrée de NaOH ou de KOH, il se forme des dérivés insolubles du bismuth pentavalent qui présentent des teintes variées du violet au jaune. Leur composition répond plus ou moins aux formules $NaBiO_3$ et $KBiO_3$. Ces *bismuthates* sont des oxydants extrêmement énergiques. Ainsi, en milieu acide ils oxydent aisément le manganèse divalent jusqu'à l'état heptavalent:

$$10NaBiO_3 + 4MnSO_4 + 16H_2SO_4 = 5Bi_2(SO_4)_3 + 4HMnO_4 + 5Na_2SO_4 + 14H_2O$$

L'activité oxydo-réductrice comparée des éléments du sous-groupe de l'arsenic dans les états trivalent et pentavalent qui leur sont caractéristiques peut être illustrée par le schéma suivant:

$As^{III}Sb^{III}Bi^{III}$	$As^{V}Sb^{V}Bi^{V}$
← Renforcement des propriétés réductrices	Renforcement des propriétés oxydantes →

Les propriétés oxydantes des acides arsénique et antimonique ne se manifestent qu'en milieu acide, le premier étant capable d'oxyder HI jusqu'à I_2, tandis que le second peut même oxyder HCl jusqu'à Cl_2 d'après les réactions réversibles:

$$H_3AsO_4 + 2HI \rightleftarrows H_3AsO_3 + I_2 + H_2O$$

$$H_3SbO_4 + 5HCl \rightleftarrows SbCl_3 + Cl_2 + 4H_2O$$

Les dérivés du bismuth pentavalent sont oxydants non seulement en milieu acide mais encore en milieu basique.

Les *sulfures*, dérivés très caractéristiques de As, Sb et Bi, peuvent être obtenus aussi bien par interaction de ces éléments avec le soufre à chaud que par double décomposition en solutions. Bi_2S_3 et Sb_2S_3 obtenus par voie sèche (et aussi naturels) sont des corps cristallins, de coloration gris-noir. Bi_2S_3 se sépare des solutions sous forme d'une poudre brun-noir, Sb_2S_3 et Sb_2S_5, d'une poudre rouge-orangé, As_2S_3 et As_2S_5, sous forme de précipités jaune brillant. Tous ces sulfures ne sont guère solubles dans l'eau et dans les acides dilués (qui ne sont pas à la fois des oxydants). Les sulfures d'arsenic sont également insolubles dans HCl concentré, mais l'acide nitrique concentré et l'eau régale les dissolvent:

$$3As_2S_5 + 40HNO_3 + 4H_2O = 6H_3AsO_4 + 15H_2SO_4 + 40NO$$

Les propriétés des sulfures de As, Sb et Bi manifestent une certaine analogie avec les oxydes des mêmes éléments. Tous comme les oxydes de As et de Sb forment des sels des acides H_3EO_3 ou H_3EO_4 par interaction avec les bases, les sulfures de ces éléments donnent avec les sulfures solubles des sels des *thioacides* correspondants (c'est-à-dire des *acides dans lesquels le soufre est substitué à l'oxygène*):

$$3(NH_4)_2S + As_2S_3 = 2(NH_4)_3AsS_3$$

$$3(NH_4)_2S + As_2S_5 = 2(NH_4)_3AsS_4$$

Le phénomène se déroule de la même façon dans le cas des sulfures d'antimoine. Par contre, Bi_2S_3 ne réagit presque pas avec les sulfures solubles. Il se comporte ainsi de façon analogue à l'oxyde Bi_2O_3 presque insoluble dans les bases.

Les sels de l'*acide thioarsénieux* H_3AsS_3 et de l'*acide thioarsénique* H_3AsS_4 ainsi que des thioacides correspondants de l'antimoine sont tout à fait stables. En règle générale, ils présentent une coloration jaune ou rouge et sont difficilement solubles. Certains *thioarsénites* et *thioarséniates* sont utilisés comme pesticides dans l'agriculture.

A l'encontre de leurs sels, les thioacides libres sont instables et se décomposent en sulfure correspondant et en sulfure d'hydrogène:

$$2H_3AsS_3 = As_2S_3 \downarrow + 3H_2S \quad \text{et} \quad 2H_3AsS_4 = As_2S_5 \downarrow + 3H_2S$$

Pour cette raison, quand on acidule une solution de thiosel, le sulfure qui lui correspond précipite:

$$2(NH_4)_3AsS_4 + 6HCl = 6NH_4Cl + As_2S_5 \downarrow + 3H_2S$$

La formation et la désintégration des thiosels de As et de Sb ont une grande importance pour l'analyse qualitative.

Les dérivés *halogénés* de As, Sb et Bi se forment facilement lors de leur interaction avec les halogènes. Les halogénures $EHal_3$ sont connus pour tous les éléments considérés et halogènes, alors que parmi les représentants du type $EHal_5$ seuls sont plus ou moins stables les dérivés du fluor et $SbCl_5$.

En pratique, on a presque exclusivement affaire aux chlorures. Dans les conditions normales, $AsCl_3$ et $SbCl_5$ sont liquides, tandis que $SbCl_3$ et $BiCl_3$ sont solides. Les quatre chlorures sont incolores et bien solubles dans l'eau, ils subissent toutefois une forte hydrolyse. Ils sont caractérisés par leur tendance à la complexation avec les chlorures de certains métaux monovalents, surtout des types $M[ECl_4]$ et $M[SbCl_6]$.

$AsCl_3$, chlorure d'acide arsénieux (F —18°, Eb +130°) est décomposé par l'eau:

$$AsCl_3 + 3H_2O \rightleftarrows As(OH)_3 + 3HCl$$

A l'opposé de l'hydrolyse de PCl_3, cette réaction est réversible, et par addition d'un excès de HCl concentré, son équilibre peut être déplacé à gauche.

Les propriétés basiques de $Sb(OH)_3$ et de $Bi(OH)_3$ étant accusées beaucoup plus fortement que celles de $As(OH)_3$, l'hydrolyse de $SbCl_3$ (F +73°, Eb +223°) et de $BiCl_3$ (F +232°, Eb +447°) évolue avec formation non pas de base libre mais de sels basiques:

$$ECl_3 + H_2O \rightleftarrows E(OH)Cl_2 + HCl$$

et

$$E(OH)Cl_2 + H_2O \rightleftarrows E(OH)_2Cl + HCl$$

Les sels basiques du type $E(OH)_2Cl$ obtenus éliminent facilement une molécule d'eau en se transformant en *chlorures d'antimonyle* ou *de bismuthyle* insolubles (c'est-à-dire en *oxychlorures* de Sb et de Bi). Pour cette raison, l'interaction de $SbCl_3$ et de $BiCl_3$ avec l'eau se déroule d'après le schéma

$$ECl_3 + H_2O \rightleftarrows EClO \downarrow + 2HCl$$

$SbCl_5$, chlorure d'acide antimonique (F +4°, Eb +140°) est aisément décomposé par l'eau:

$$SbCl_5 + 4H_2O = H_3SbO_4 + 5HCl$$

Cette réaction (que l'on conduit en présence d'eau saturée de chlore pour éviter la réduction de l'antimoine) est commode pour la préparation de l'acide antimonique.

§ 6. **Sous-groupe du vanadium.** Les éléments du sous-groupe considéré, le *vanadium*, le *niobium* et le *tantale*, se ressemblent entre eux, tout comme Cr, Mo et W.

Le vanadium est assez répandu dans la nature et sa teneur se chiffre par environ 0,005 % du nombre total d'atomes de l'écorce terrestre. Toutefois, les gisements vanadifères importants se rencontrent très rarement. Des sources principales pour la production industrielle du vanadium sont certains minerais de fer renfermant comme impuretés des combinaisons de cet élément.

Les teneurs en niobium ($2 \cdot 10^{-4}$ %) et en tantale ($2 \cdot 10^{-5}$ %) de l'écorce terrestre sont beaucoup moins élevées que celle en vanadium. Ces métaux se rencontrent généralement sous forme de minerais: la *niobite* ou la *colombite* $Fe(NbO_3)_2$ et la *tantalite* $Fe(TaO_3)_2$ qui s'accompagnent toujours.

La transformation industrielle des minerais de V, de Nb et de Ta est assez complexe. Pour obtenir ces éléments à l'état libre, on peut utiliser l'interaction de leurs oxydes E_2O_5 avec l'aluminium:

$$3E_2O_5 + 10Al = 5Al_2O_3 + 6E$$

Cette réaction s'amorce quand on chauffe le mélange de départ et se déroule avec un grand dégagement de chaleur.

Le vanadium, le niobium et le tantale sont des métaux gris argenté, inaltérables à l'air et facilement usinables. Leurs constantes essentielles sont confrontées ci-dessous:

Propriétés	V	Nb	Ta
Densité relative	6,0	8,6	16,6
Point de fusion (°C) . .	1 920	2 500	3 000
Point d'ébullition (°C)	3 400	4 800	5 300
Conductivité électrique (Hg = 1)	4	5	6

A l'état compact les trois métaux sont extrêmement réfractaires vis-à-vis des facteurs chimiques variés. Cela caractérise particulièrement Nb et Ta qui sont insolubles dans la plupart des acides ou dans leurs mélanges. Le mélange HF + HNO_3 qui dissout les deux métaux:

$$3E + 5HNO_3 + 21HF = 3H_2[EF_7] + 5NO + 10H_2O$$

fait exception à cette règle. Le vanadium ne se dissout que dans les acides qui sont en même temps des oxydants énergiques comme l'acide nitrique:

$$3V + 5HNO_3 = 3HVO_3 + 5NO + H_2O$$

Les solutions alcalines n'agissent pas sur ces métaux.

Sous forme de poudres, V, Nb et Ta se combinent à chaud à l'oxygène, aux halogènes, au soufre et à l'azote. Les trois métaux sont capables d'absorber d'énormes quantités d'hydrogène, toutefois ces réactions ne donnent pas de composés déterminés.

Parmi les métaux considérés c'est le vanadium qui présente le plus grand intérêt au point de vue industriel, le principal domaine de son emploi étant la fabrication des aciers spéciaux. L'utilisation du niobium et du tantale reste encore assez limitée, mais tend à augmenter rapidement.

La production annuelle du *vanadium* dans le monde est plus de 5 000 tonnes. Les aciers au vanadium sont largement utilisés pour la construction des moteurs d'automobiles et d'avions, des arbres, des ressorts, etc. Ses combinaisons sont utilisées dans les industries du caoutchouc, du verre et de la céramique. Elles servent fréquemment de catalyseurs efficaces (surtout dans les réactions d'oxydation).

Le *niobium* s'emploie dans les aciers spéciaux destinés aux structures soudées. Sa production mondiale annuelle se chiffre par quelques centaines de tonnes.

L'extrême passivité du *tantale* vis-à-vis des facteurs chimiques variés de pair avec sa haute dureté, sa malléabilité et sa ductilité font de ce métal (ainsi que du niobium) une matière première de choix dans la fabrication des éléments importants pour les appareillages du génie chimique. Seul le prix de revient élevé du tantale s'oppose à son utilisation plus étendue. La production mondiale annuelle du tantale se chiffre par plusieurs dizaines de tonnes.

Les dérivés les plus typiques du vanadium et de ses analogues sont *pentavalents*. En outre, on connaît les combinaisons qui répondent aux valences IV, III et II. Quand on passe de V à Nb et à Ta, le nombre de telles combinaisons et leur stabilité baissent. Tous ces dérivés de valences inférieures des éléments considérés ne présentent pas un intérêt pratique jusqu'ici.

Les *oxydes* des éléments pentavalents (E_2O_5) se forment quand on porte au rouge dans un courant d'oxygène les métaux correspondants, finement broyés. Parmi eux V_2O_5 a un caractère acide très accusé, dans le cas de Nb_2O_5 et Ta_2O_5 ce caractère s'affaiblit sensiblement.

L'*anhydride vanadique* (*pentoxyde de vanadium*) V_2O_5 rouge est peu soluble dans l'eau, sa solution jaune contient l'*acide vanadique* HVO_3, assez faible d'ailleurs. V_2O_5 se dissout facilement dans des bases en formant des *vanadates* correspondants. Parmi ces derniers c'est le *vanadate d'ammonium* NH_4VO_3, relativement peu soluble, qui est le plus important. Ce corps est un produit de vanadium que l'on trouve couramment dans le commerce. Les combinaisons du vanadium sont toxiques.

Il est commode d'obtenir l'anhydride vanadique en chauffant NH_4VO_3 dans l'air. Finement divisé, V_2O_5 (F +675°) a une coloration jaune ou orangée. L'acide vanadique ($K = 1 \cdot 10^{-4}$) peut se disso-

cier de deux manières suivantes:

$$VO_3' + H^{\bullet} \rightleftarrows VO_2OH \rightleftarrows VO_2^{\bullet} + OH'$$

Les probabilités des deux formes de dissociation sont commensurables entre elles. Seuls les vanadates de quelques métaux monovalents se dissolvent bien dans l'eau.

Les oxydes Nb_2O_5 et Ta_2O_5 sont incolores, réfractaires, pratiquement insolubles dans l'eau. Les sels qui leur correspondent, les *niobates* et les *tantalates*, peuvent être obtenus par fusion de l'anhydride correspondant avec une base (ou des oxydes de métaux). En solutions aqueuses ces sels sont fortement hydrolysés. Quand on acidule ces solutions, on obtient des précipités blancs gélatineux, de composition variable $E_2O_5 \cdot xH_2O$. Les deux hydroxydes sont solubles non seulement dans des solutions concentrées des bases, mais encore dans des acides forts, ce qui met en évidence leur caractère amphotère.

La déshydratation par chauffage des précipités des hydroxydes de niobium et de tantale $E_2O_5 \cdot xH_2O$ s'accompagne (lorsque les dernières portions d'eau d'hydratation s'éliminent) d'un échauffement très intense de la masse dû à un dégagement de chaleur considérable lors du passage de l'oxyde de l'état amorphe à l'état cristallin (*chaleur de cristallisation*). Les deux oxydes ne fondent qu'à 1 500° environ et ne sont pas volatils. Les trois éléments du sous-groupe considéré sont très caractérisés par la formation de combinaisons *peroxydées différentes*.

Les dérivés halogénés des éléments pentavalents ne sont pas caractéristiques du vanadium lui-même (on ne connaît que VF_5). Par contre, on peut obtenir pour Nb et Ta tous les pentahalogénures possibles de formule $EHal_5$. Ces corps cristallins sont facilement fusibles et volatils. Les fluorures et les chlorures sont incolores, alors que les bromures et les iodures présentent des colorations variées, du jaune au noir. L'eau décompose tous les pentahalogénures avec formation respective d'un précipité d'*acide niobique* ou *tantalique* ($E_2O_5 \cdot xH_2O$). Les fluorures sont caractérisés par leur tendance à à la complexation, la plupart des complexes répondant à la formule $M_2[EF_7]$, où M est un métal monovalent.

Les dérivés de valences *inférieures* des éléments considérés ne sont plus ou moins caractéristiques que du vanadium. Son dioxyde VO_2 de couleur bleu-noir présente un caractère amphotère. Les sels (les *vanadites*) qui se forment lorsqu'on dissout VO_2 dans des bases fortes dérivent généralement de l'acide de composition $H_2V_4O_9$ (c'est-à-dire $H_2O \cdot 4VO_2$), tandis que par réaction de VO_2 avec les acides on obtient des sels du cation VO^{2+} (*vanadyle*). Les deux oxydes inférieurs de vanadium, V_2O_3 et VO, de couleur noire, ne possèdent que des propriétés basiques. Les dérivés des trois oxydes et des

divers acides présentent en solution des colorations caractéristiques: les sels de VO_2 sont bleu clair, ceux de V_2O_3 verts et ceux de VO violets. Les dérivés alcalins de VO_2 ont une coloration brune ou noire. Sous l'action des oxydants (dans la plupart des cas, l'oxygène de l'air suffit) tous les dérivés de valences inférieures se transforment plus ou moins facilement en V_2O_5 ou en sels de l'acide vanadique.

Lorsqu'on confronte les éléments du sous-groupe du vanadium avec le phosphore et l'azote, on observe une différence sensible entre les propriétés de leurs dérivés de valences inférieures et une analogie dans la variation régulière des caractères de leurs oxydes supérieurs. En effet, dans la suite N_2O_5 — P_2O_5 — V_2O_5 — Nb_2O_5 — — Ta_2O_5 le caractère acide va graduellement en s'affaiblissant. Par contre, les éléments du sous-groupe de l'arsenic, analogues à N et P dans les dérivés de valences inférieures, ne font pas preuve de variations régulières du caractère chimique des oxydes supérieurs quand on passe de N à Bi. Pour illustrer ce qui vient d'être dit, on pourrait indiquer les chaleurs de formation des oxydes E_2O_5 à partir des éléments (en kcal par mole):

Sb	As	P	N	P	V	Nb	Ta
230	218	360	13	360	437	463	499

X

GROUPE IV DE LA CLASSIFICATION PÉRIODIQUE

		6 **C** 12,01115	4 2
		14 **Si** 28,086	4 8 2
2 10 8 2	*22* **Ti** 47,90	*32* **Ge** 72,59	4 18 8 2
2 10 18 8 2	*40* **Zr** 91,22	*50* **Sn** 118,69	4 18 18 8 2
2 10 32 18 8 2	*72* **Hf** 178,49	*82* **Pb** 207,19	4 18 32 18 8 2
		104 **Ku** [264]	2 10 32 32 18 8 2

Comme dans le groupe V, au point de vue de la structure électronique des *atomes neutres*, le carbone et le silicium avoisinent les éléments du sous-groupe droit comprenant le germanium et ses analogues. La valence maximale de tous ces éléments, aussi bien pour la cession des électrons que pour leur gain, doit être égale à *quatre*. Compte tenu de l'augmentation du volume des atomes en passant du carbone au plomb, on pourrait penser que la tendance à compléter la couche externe jusqu'à l'octet ira en s'affaiblissant dans la série indiquée, tandis que la facilité de cession des électrons ira en augmentant. Quand on passe de C à Pb, on doit donc constater l'accentuation du caractère métallique des éléments.

La différence essentielle entre les éléments du sous-groupe du titane et le silicium et le carbone, au point de vue de la structure électronique, consiste dans l'absence chez le titane et ses analogues de tendance à compléter la couche externe jusqu'à l'octet. Toutefois, par analogie avec les sous-groupes du vanadium, du chrome et du manganèse, on peut s'attendre à ce que les dérivés de valence positive supérieure des éléments du sous-groupe du titane aillent manifester de grandes ressemblances avec le silicium.

§ 1. **Carbone.** Le carbone n'appartient pas aux éléments les plus abondants dans la nature. Sa part dans le nombre total d'ato-

mes de l'écorce terrestre ne s'élève qu'à 0,14 %. Cependant, le carbone joue un rôle tout à fait exceptionnel, ses combinaisons constituant le substratum de tous les êtres vivants.

Les formes sous lesquelles le carbone se rencontre dans la nature sont extrêmement variées. Outre les tissus animaux et végétaux et les produits de leur décomposition (houille, pétrole, etc.), il entre dans de nombreux minéraux de formule empirique MCO_3, M étant un métal divalent. Le minéral le plus répandu de ce genre est la

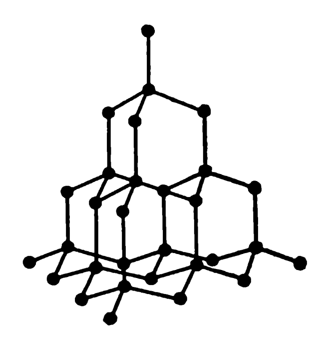


Fig. 124. Disposition des atomes de carbone dans le diamant (schéma)

calcite $CaCO_3$ qui constitue parfois des amas immenses dans certaines régions du globe. L'atmosphère renferme le carbone sous forme du gaz carbonique CO_2 qui existe également à l'état dissous dans toutes les eaux naturelles.

Le carbone libre présente deux variétés, le *diamant* et le *graphite*. On pourrait y ajouter à la rigueur (étant donné la présence d'impuretés) une troisième variété qu'est le carbone dit *amorphe* et dont les principales formes sont le noir de fumée et le charbon de bois.

Par son aspect extérieur le diamant se distingue nettement des deux autres variétés. Corps incolore, transparent, de densité relative 3,5, c'est le plus dur de tous les minéraux connus. Le graphite est une masse grise, opaque, onctueuse au toucher, de densité relative 2,2. A l'encontre du diamant, il est très tendre, se raye à l'ongle et laisse facilement des traces grises quand on le frotte sur le papier. Le carbone amorphe se rapproche assez du graphite. Sa densité relative varie de 1,8 à 2,1. Certaines formes de carbone amorphe ont une forte capacité d'adsorption.

Ainsi qu'on le voit fig. 124, chaque atome de carbone dans le *diamant* est relié à quatre autres, la distance de son centre au centre de chacun des atomes voisins étant équivalente (et égale à 1,54 Å).

Vis-à-vis de chaque atome de C les quatre autres sont disposés aux sommets du tétraèdre régulier « circonscrit » (fig. 124).

Le réseau de diamant présente un caractère atomique (III, § 7). C'est ce fait qui définit un certain nombre de ses propriétés: malgré sa dureté le diamant est fragile, il n'est pratiquement pas conducteur de l'électricité et se distingue par sa faible conductivité thermique.

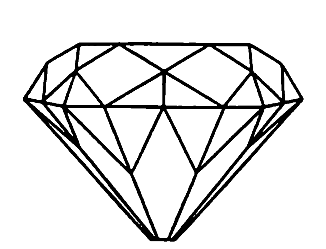


Fig. 125. Diamant taillé

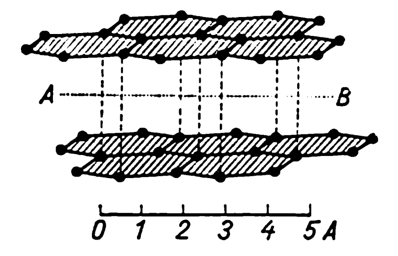


Fig. 126. Disposition des atomes de carbone dans le graphite (schéma)

Les diamants se rencontrent souvent dans les alluvions formées par l'érosion des roches. Leur production annuelle dans le monde se chiffre par 4 tonnes environ. Récemment on a réussi à produire les diamants artificiels.

La dureté incomparable du diamant explique sa valeur technique. Les diamants sont utilisés dans les travaux de forage (*forage au diamant*), la taille du verre, le tréfilage des fils fins, etc. Les plus beaux cristaux taillés (fig. 125) sont utilisés en joaillerie. Pour l'évaluation des diamants on emploie une unité de mesure de masse de 0,200 g, le *carat*, employée dans le commerce des pierres précieuses.

Chaque atome de carbone aussi bien dans le *graphite* (fig. 126) que dans le diamant est réuni à quatre autres, et les distances entre cet atome et les trois autres sont à peu près équivalentes (1,42 Å). Toutefois, sa distance au quatrième voisin est beaucoup plus grande (3,35 Å). Il s'ensuit que la liaison dans cette dernière direction est bien plus faible que dans les autres. Au point de vue physique cela se traduit par une tendance beaucoup plus forte du graphite au clivage. La ligne *AB* (fig. 126) représente le *plan de clivage* du cristal en lamelles (« écailles ») isolées.

Les liaisons entre atomes dans un même plan du réseau de graphite sont *covalentes*, alors que les liaisons entre atomes des différents plans présentent un caractère *métallique*. C'est ce caractère qui explique la conductivité électrique augmentée du graphite (0,1 de celle du mercure) ainsi que sa conductivité thermique élevée (trois fois plus élevée que dans le cas du mercure). Et cependant

la structure du graphite est du type moléculaire. En effet, la présence dans le cristal des plans de clivage permet de le considérer comme une série de particules planes géantes, assez faiblement reliées entre elles par les forces intermoléculaires.

La structure cristalline du *carbone amorphe* dans tous les cas soumis à l'étude a été trouvée identique à la structure du graphite. On peut donc penser que le carbone amorphe se compose essentiellement de cristaux de graphite extrêmement fins, répartis de façon désordonnée.

Les gisements de graphite sont souvent très riches et se chiffrent parfois par des millions de tonnes. Sa matière première sont les restes végétaux datant de périodes géologiques anciennes. On peut encore obtenir du graphite artificiel en cristallisant le carbone amorphe à des températures élevées. Le graphite est utilisé dans de nombreuses industries.

Le point triple dans le diagramme d'état du carbone correspond à une température d'environ 3 700° et à une pression de 100 atm. Pour cette raison, le carbone chauffé sous pression normale (en l'absence d'air) ne fond pas, mais se sublime vers 3 500°.

Dans les conditions ordinaires le carbone est extrêmement inerte. Par contre, aux températures suffisamment élevées il devient chimiquement actif vis-à-vis de la plupart des métaux et de nombreux éléments non métalliques. Le carbone amorphe est beaucoup plus actif au point de vue chimique que les deux autres variétés fondamentales.

Quand on chauffe le carbone amorphe à l'air, il réagit énergiquement avec l'*oxygène*. La réaction

$$C + O_2 = CO_2 + 94 \text{ kcal}$$

donne du *dioxyde de carbone* (dit aussi *anhydride* ou *gaz carbonique*). Le diamant et le graphite ne brûlent que dans l'oxygène (si on les chauffe vers 700-800°). Au laboratoire il est commode de préparer CO_2 par la réaction

$$CaCO_3 + 2HCl = CaCl_2 + CO_2 \uparrow + H_2O$$

La molécule $O = C = O$ est linéaire [d(CO) = 1,15 Å]. Le dioxyde de carbone est un gaz incolore d'une odeur et d'une saveur légèrement acides. Sous une pression d'environ 60 atm dès la température ordinaire, il se condense pour donner un liquide incolore que l'on emmagasine et transporte dans des bouteilles en acier. Soumis à un refroidissement intense, CO_2 se solidifie sous forme d'une neige blanche, sublimable, sous la pression normale, à —78°. Préalablement comprimé sous presse, CO_2 solide se sublime assez lentement en refroidissant fortement le milieu ambiant. C'est sur cette propriété que repose son utilisation sous le nom de *neige carbonique*.

Le gaz carbonique n'est pas un comburant pour la plupart des combustibles (c'est-à-dire pour le carbone et ses combinaisons). Seuls brûlent dans le gaz carbonique les corps dont l'affinité pour l'oxygène dépasse de beaucoup celle du carbone. On pourrait citer à titre d'exemple le magnésium métallique qui s'enflamme à 600° dans le gaz carbonique et brûle d'après la réaction

$$CO_2 + 2Mg = 2MgO + C$$

L'atmosphère renferme en moyenne 0,03 % de CO_2 en volume. Le gaz carbonique se dissout assez bien dans l'eau (environ 1 : 1 en volume). En se dissolvant dans l'eau, il s'y combine partiellement en formant de l'*acide carbonique*:

$$H_2O + CO_2 \rightleftarrows H_2CO_3$$

Bien que l'équilibre de cette réaction soit fortement déplacé à gauche, il faut considérer le gaz carbonique comme l'anhydride d'acide carbonique. Ce dernier, très faible, ne se dissocie que très peu en ions $H^{\cdot}$ et HCO_3', sa dissociation ultérieure avec formation d'ions CO_3'' ne se déroulant pratiquement pas de façon spontanée. Si on envisage toutefois la possibilité d'une telle dissociation, on trouve que dans une solution aqueuse de CO_2 ont lieu simultanément les équilibres suivants:

$$H_2O + CO_2 \rightleftarrows H_2CO_3 \rightleftarrows H^{\cdot} + HCO_3' \rightleftarrows 2H^{\cdot} + CO_3''$$

Lors du chauffage CO_2 s'évapore et les équilibres se déplacent à gauche, par contre, en cas d'addition d'une base, les ions hydrogène se combinent et les équilibres se déplacent à droite.

Dans les conditions ordinaires la solution aqueuse saturée de CO_2 a une concentration d'environ 0,04 M. Son pH est égal à 4. L'acide carbonique est caractérisé par les valeurs de $K_1 = 4 \cdot 10^{-7}$ et de $K_2 = 5 \cdot 10^{-11}$.

La solubilité élevée du gaz carbonique explique son emploi dans la fabrication des eaux gazeuses. L'eau gazeuse (ou eau de Seltz) ordinaire est une solution aqueuse saturée de CO_2, tandis que les autres boissons contiennent en outre de faibles quantités de certains sels. On prépare de même d'autres boissons désaltérantes (comme la limonade, etc.) avec cette seule différence qu'au lieu de sels on y ajoute de faibles quantités de sucre et de différents essences ou jus de fruits.

Etant un diacide, H_2CO_3 fournit deux séries de sels: sels neutres (à anion CO_3^{2-}) et sels acides (à anion HCO_3^-). Les premiers s'appellent *carbonates*, les seconds, *hydrogénocarbonates* (anciennement *bicarbonates*). Tout comme les anions de l'acide carbonique, la plupart de ses sels sont incolores.

Parmi les carbonates des cations les plus communs, seuls les sels de Na^+, K^+ et NH_4^+ sont solubles. Fortement hydrolysées, leurs solutions manifestent une réaction alcaline. Les deux premiers sels

peuvent être fondus sans décomposition, alors que la plupart d'autres se désintègrent par chauffage en oxyde de métal et en CO_2. Sous l'action des acides forts tous les carbonates se décomposent facilement avec formation d'un sel d'acide fort, de l'eau et du gaz carbonique. Les carbonates les plus intéressants au point de vue pratique sont Na_2CO_3 (carbonate de sodium), K_2CO_3 (carbonate de potassium) et $CaCO_3$ (calcaire, craie, marbre).

A l'encontre de la plupart des carbonates, tous les hydrogénocarbonates sont solubles dans l'eau. Le plus important est $NaHCO_3$ (hydrogénocarbonate de sodium). Ce sel, dans les conditions normales, est faiblement hydrolysé, son hydrolyse augmente à chaud. Les hydrogénocarbonates sont décomposés par les acides forts de façon analogue aux carbonates:

$$2NaHCO_3 + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + 2CO_2\uparrow + 2H_2O$$

L'ion CO_3^{2-} que contiennent les carbonates se présente sous forme d'un triangle équilatéral avec l'atome de carbone au centre [d(CO) = 1,23 Å]. Les valeurs de pH pour les solutions décinormale et normale de Na_2CO_3 sont respectivement égales à 10,9 et 12,3.

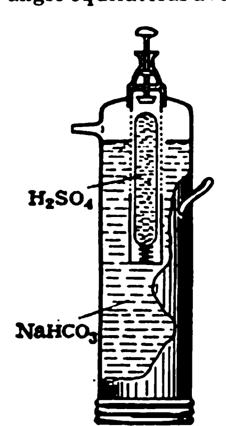
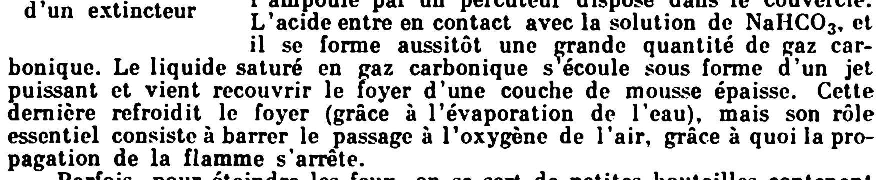


Fig. 127. Schéma d'un extincteur

Les solutions de $NaHCO_3$ sont caractérisées par des valeurs de pH voisines de 8,4. L'une des applications les plus importantes de ce sel est la fabrication des *extincteurs*.

D'une façon générale, on peut éteindre un feu par l'un des procédés suivants (ou par leur combinaison): 1) éliminer la matière combustible, 2) supprimer l'accès à l'oxygène et 3) refroidir la matière combustible au-dessous de sa température d'inflammation.

Les extincteurs basés sur l'emploi de $NaHCO_3$ fonctionnent d'après le deuxième et, en partie, d'après le troisième procédé. Le schéma d'un tel extincteur est représenté fig. 127. Presque tout son réservoir est rempli d'une solution concentrée de $NaHCO_3$ (additionnée de produits contribuant à la formation de mousse). La partie supérieure du réservoir contient une ampoule de verre remplie d'acide sulfurique. Pour mettre en œuvre l'extincteur, on le retourne la tête en bas et l'on brise l'ampoule par un percuteur disposé dans le couvercle. L'acide entre en contact avec la solution de $NaHCO_3$, et



il se forme aussitôt une grande quantité de gaz carbonique. Le liquide saturé en gaz carbonique s'écoule sous forme d'un jet puissant et vient recouvrir le foyer d'une couche de mousse épaisse. Cette dernière refroidit le foyer (grâce à l'évaporation de l'eau), mais son rôle essentiel consiste à barrer le passage à l'oxygène de l'air, grâce à quoi la propagation de la flamme s'arrête.

Parfois, pour éteindre les feux, on se sert de petites bouteilles contenant du CO_2 liquide. Quand ce dernier s'évapore, le corps en flammes est refroidi et en même temps est isolé de l'oxygène par une couche de gaz carbonique. L'avantage essentiel des extincteurs de ce type tient au fait que CO_2 s'évapore sans laisser de résidus, et que les objets voisins du foyer ne sont pas abîmés.

Outre le gaz carbonique, un oxyde caractéristique de C est l'*oxyde de carbone* CO. Ce corps se forme en cas de combustion incomplète (avec manque d'oxygène) du carbone ou de ses combinaisons. On obtient le plus souvent CO par interaction du gaz carbonique avec du charbon porté au rouge:

$$CO_2 + C + 41\ \text{kcal} = 2CO$$

Cette réaction est réversible, son équilibre au-dessous de 400° étant pratiquement déplacé à gauche et au-dessus de 1 000° déplacé à droite (fig. 128). Cependant, il ne s'établit à une vitesse notable qu'à haute température. Pour cette raison, dans les conditions ordinaires CO est un corps tout à fait stable.

Pour préparer de petites quantités de CO, il est commode de décomposer l'acide formique:

$$HCOOH = H_2O + CO$$

Cette réaction se déroule aisément quand on fait réagir HCOOH avec de l'acide sulfurique concentré et chaud.

L'oxyde de carbone est un gaz incolore et inodore (F —205°, Eb —192°), peu soluble dans l'eau (2,5 : 100 en volume), ne réagissant pas chimiquement avec cette dernière. CO ne réagit pas non plus avec les acides et les bases. L'oxyde de carbone se distingue par une *toxicité extrême.*

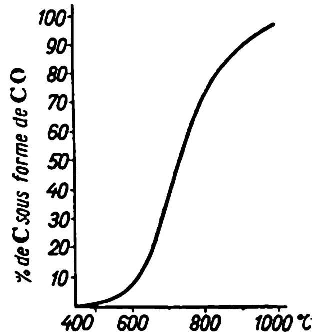


Fig. 128. Equilibre $CO_2 + C \rightleftarrows 2CO$

La structure électronique de la molécule d'oxyde de carbone ($d = 1{,}13$ Å) peut être représentée par deux formules. D'après l'une de celles-ci $(:C = \ddot{O})$, les deux atomes sont reliés par une double liaison ordinaire, d'après l'autre $(:C \leftleftarrows O:)$ la molécule contient encore une liaison semi-polaire, l'oxygène étant donneur et le carbone accepteur (IX, § 2). La deuxième formule s'accorde mieux avec les propriétés de CO que la première (classique). C'est ainsi que d'après la formule classique, la polarisation de la molécule devrait être assez forte, alors qu'en réalité elle est très faible (longueur du dipôle 0,02 Å).

Ainsi, l'oxyde de carbone ne réagit dans les conditions ordinaires ni avec l'eau ni avec les bases (on l'a noté plus haut). Par contre, à hautes températures et sous pressions élevées il entre en réaction et l'on peut obtenir à partir de CO et de H_2O de l'acide formique libre, tandis qu'à partir de CO et de NaOH on prépare le formiate de sodium HCOONa. Cette dernière réaction qui se déroule vers 120° et à 4 atm trouve des applications techniques.

Les premiers signes d'une intoxication aiguë due à l'oxyde de carbone sont les maux de tête, les vertiges, ensuite la perte de connaissance. La fig. 129 montre la relation de l'action physiologique de CO avec sa teneur p. cent dans l'air

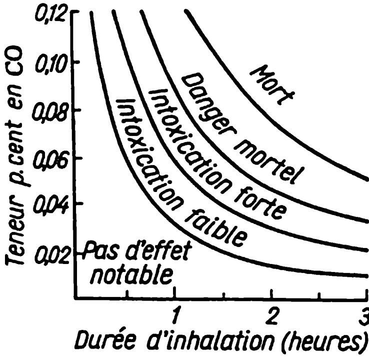


Fig. 129. Action physiologique de CO sur l'homme

et le temps de son inhalation. Le remède essentiel dans les intoxications oxycarbonées est l'air frais. Il est également préconisé d'inhaler pendant une courte durée des vapeurs de NH_4OH.

Au point de vue chimique l'oxyde de carbone est caractérisé par sa tendance aux *réactions d'addition* et par ses propriétés *réductrices*. Toutefois, ces phénomènes ne se manifestent qu'à des températures élevées. Dans ces conditions, CO s'unit à l'oxygène, au chlore, au soufre, à certains métaux, etc. D'autre part, à chaud l'oxyde de carbone réduit en métaux de nombreux oxydes (cette propriété importante est mise à profit en métallurgie).

Outre l'échauffement, on peut souvent augmenter l'activité chimique de CO en le faisant passer en solution. C'est ainsi qu'il est capable de réduire en métaux libres les sels de Au, Pt et de certains autres éléments dès la température ordinaire.

CO s'enflamme à l'air vers 700° et brûle avec une flamme bleue:

$$2CO + O_2 = 2CO_2 + 135 \text{ kcal}$$

Un dégagement de chaleur considérable accompagnant cette réaction fait de l'oxyde de carbone un combustible gazeux de valeur. En outre, l'oxyde de carbone trouve un emploi de plus en plus étendu comme matière de départ pour les synthèses organiques variées.

La combustion de couches épaisses de charbon dans les fours se déroule essentiellement en trois stades (fig. 130). L'obturation prématurée de la cheminée, tout en créant dans le four un manque d'oxygène, peut provoquer la diffusion de CO dans le local chauffé et provoquer l'asphyxie. Il faut noter que l'odeur de « brûlé » n'est pas due à l'oxyde de carbone lui-même mais à de faibles impuretés organiques.

On obtient l'oxyde de carbone en grandes quantités par combustion incomplète du charbon dans des fours spéciaux dits *gazogènes*. Le *gaz de gazogène* (ou *gaz à l'air*) contient en moyenne 25 % de CO, 70 % de N_2 (les gaz inertes y compris) et 5 % de CO_2 en volume. La combustion du gaz de gazogène fournit de 800 à 1 000 kcal par m³.

Le *gaz à l'eau* contient encore davantage de CO. Dans le cas idéal il se compose de quantités égales de CO et de H_2 et fournit en brûlant 2 800 kcal par m³. On obtient ce gaz en soufflant de la vapeur d'eau à travers une couche de charbon porté au rouge. A 1 000° environ on a la réaction suivante:

$$H_2O + C + 31 \text{ kcal} = CO + H_2$$

Etant donné que la réaction de formation du gaz à l'eau est endothermique, le charbon se refroidit graduellement, et pour le maintenir au rouge, il faut alterner les passages de la vapeur d'eau avec les soufflages de l'air. Cela étant, le gaz à l'eau renferme environ 44 % de CO, 45 % de H_2, 5 % de CO_2 et 6 % de N_2.

On emploie souvent dans la pratique le *gaz mixte*. Pour le fabriquer, on fait souffler simultanément de l'air et de la vapeur d'eau à travers une couche de charbon porté au rouge, c'est-à-dire qu'on combine les deux procédés qui viennent d'être décrits. Pour cette raison, le gaz mixte au point de vue de sa composition tient le milieu entre le gaz de gazogène et le gaz à l'eau, il renferme en moyenne 30 % de CO, 15 % de H_2, 5 % de CO_2 et 50 % de N_2. En brûlant, il fournit environ 1 300 kcal par m³.

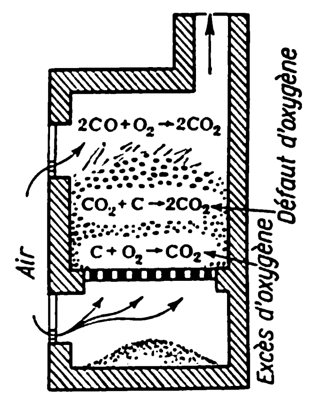


Fig. 130. Formation et combustion de CO dans le four

Le gaz de gazogène et le gaz à l'eau ont une grande importance comme sources fondamentales de la préparation du mélange hydrogène + azote pour la synthèse de l'ammoniac. Quand on les fait passer avec de la vapeur d'eau sur un catalyseur (le plus souvent Fe_2O_3) porté à 500°, l'oxyde de carbone réagit avec l'eau d'après la réaction réversible

$$H_2O + CO \rightleftarrows CO_2 + H + 10 \text{ kcal}$$

dont l'équilibre est fortement déplacé à droite. On élimine le gaz carbonique formé en lavant le mélange à l'eau (sous pression), tandis que le résidu de CO est éliminé au moyen d'une solution ammoniacale de sels de cuivre. En réglant les quantités initiales de gaz de gazogène et de gaz à l'eau, on peut obtenir N_2 et H_2 dans le rapport requis. Avant d'admettre le mélange gazeux dans la colonne de synthèse, on le soumet à un séchage poussé et on élimine les impuretés capables d'« empoisonner » le catalyseur.

La réaction de CO avec le *chlore*:

$$CO + Cl_2 \rightleftarrows COCl_2 + 27 \text{ kcal}$$

se déroule assez rapidement en présence de catalyseur (charbon activé) dès la température ambiante. Le *phosgène* obtenu est un gaz incolore (F —128°, Eb +8°), d'odeur irritante caractéristique, il est plus lourd que l'air. Il est peu soluble dans l'eau, mais lentement

décomposé par celle-ci :

$$COCl_2 + 2H_2O = H_2CO_3 + 2HCl$$

C'est, par conséquent, le chlorure d'acide carbonique.

Le phosgène est extrêmement toxique. Doué d'une activité chimique élevée, le phosgène trouve de larges applications en synthèse organique.

L'oxyde de carbone peut se combiner directement à certains *métaux*. Pareilles réactions ne se déroulent qu'à température élevée et sous pression. Il se forme alors des *métaux-carbonyles* [$Fe(CO)_5$, $Ni(CO)_4$, $Cr(CO)_6$, etc.] qu'il y a lieu de considérer comme des complexes.

Les métaux-carbonyles sont, en général, des liquides volatils ou des solides insolubles dans l'eau, mais facilement solubles dans de nombreux solvants organiques. Tous sont très toxiques et se désintègrent facilement à chaud en métal correspondant et en oxyde de carbone.

Parmi les éléments considérés la formation des dérivés caractérise particulièrement le sous-groupe du chrome. Ces dérivés répondent à la formule $E(CO)_6$ et sont des cristaux incolores qui se subliment facilement avec décomposition dès 120°.

A l'opposé du phénomène fortement exothermique de formation de CO_2 à partir des éléments, la combinaison du carbone au *soufre* est un phénomène endothermique :

$$C + 2S + 15 \text{ kcal} = CS_2$$

En technique on obtient le *sulfure de carbone* CS_2 en faisant passer les vapeurs de soufre à travers une couche de charbon au rouge.

A l'état pur le sulfure de carbone est un liquide très volatil (Eb +46°), incolore, d'odeur assez agréable, mais ce corps contient d'habitude de petites quantités d'impuretés qui lui confèrent une coloration jaune et une odeur fétide. CS_2 est presque insoluble dans l'eau. Ses vapeurs sont toxiques et s'enflamment très facilement. Elles brûlent d'après l'équation

$$CS_2 + 3O_2 = CO_2 + 2SO_2$$

Le sulfure de carbone est un excellent dissolvant pour les graisses, les huiles, les résines, etc. C'est sur cette propriété que repose son emploi pour l'extraction de corps gras à partir des matières naturelles. Le sulfure de carbone est également utilisé comme pesticide.

La molécule $S = C = S$ est linéaire [$d(CS) = 1{,}54$ Å]. L'hydrolyse du sulfure de carbone (F —109°) :

$$CS_2 + 2H_2O = CO_2 + 2H_2S$$

n'intervient qu'au-dessus de 150°.

Tout comme le gaz carbonique, CS_2 est un anhydride d'acide et par interaction avec certains sulfures peut former les sels de l'*acide thiocarbonique* H_2CS_3. Seul un petit nombre de ses sels (les *thiocarbonates*) se dissolvent bien dans l'eau, en particulier les thiocarbonates de Na, de K et de NH_4.

L'*oxysulfure de carbone* ($S=C=O$), au point de vue de la composition intermédiaire entre CO_2 et CS_2, est un gaz incolore et inodore (F —139°, Eb —48°). Il est assez soluble dans l'eau et s'hydrolyse graduellement:

$$COS + H_2O = CO_2 + H_2S$$

La combinaison directe du carbone à l'*azote* est une réaction fortement endothermique, elle ne se déroule partiellement qu'à des températures très élevées. Parmi les dérivés azotés les plus simples du carbone le plus important est le *cyanure d'hydrogène* ($H-C\equiv N$) qui peut être obtenu à partir de CO et de l'ammoniac:

$$CO + NH_3 = H_2O + HCN$$

En présence de ThO_2 la réaction se déclenche d'une manière assez rapide dès 500°.

Le *cyanure d'hydrogène* (l'*acide cyanhydrique* ou *prussique*) est un liquide incolore, assez volatil, d'une faible odeur caractéristique (F —13°, Eb +26°). HCN est miscible à l'eau en toutes proportions. Ses propriétés acides sont marquées très faiblement, aussi est-il facilement déplacé de ses sels (les *cyanures*) sous l'action d'acides plus forts.

Le cyanure d'hydrogène est essentiellement utilisé en synthèses organiques, tandis que ses sels (NaCN, KCN) s'emploient pour l'extraction de l'or, etc. L'acide lui-même et ses sels sont des poisons extrêmement violents. Tout comme l'ion CN^-, la plupart des cyanures sont incolores. Les sels des métaux les plus actifs sont très solubles dans l'eau, tandis que ceux des métaux moins actifs sont, en règle générale, moins solubles.

L'ion CN^- est caractérisé par sa tendance à entrer dans la sphère intérieure des édifices moléculaires complexes. Un procédé général de préparation des *cyanures complexes* consiste à faire agir un excès de KCN (ou de NaCN) sur les sels des métaux correspondants. Les précipités des cyanures simples, déposés en premier lieu, sont ensuite redissous dans un excès d'argent par suite de la formation de cyanures complexes solubles. Les réactions se déroulent notamment d'après les schémas:

$$CrCl_3 + 3KCN = Cr(CN)_3 \downarrow + 3KCl$$

$$Cr(CN)_3 + 3KCN = K_3[Cr(CN)_6]$$

La stabilité des complexes considérés dépend sensiblement de la nature du groupement dit central (ou nucléaire).

La molécule de HCN a une structure linéaire [d(HC) = 1,06 Å, d(CN) = 1,16 Å] et un caractère polaire fortement exprimé (longueur du dipôle 0,61 Å). En tant qu'acide elle est caractérisée par $K = 7 \cdot 10^{-10}$.

Le cyanure d'hydrogène contient un mélange de molécules H—C ≡ N (forme normale) et H — N ⇄ C (forme isomère). Les deux isomères peuvent se transformer l'un dans l'autre (par déplacement d'un proton). Ils se trouvent dans un état d'équilibre dynamique dont la position dépend de la température. Dans les conditions normales le cyanure d'hydrogène se présente presque exclusivement sous sa forme normale, alors que par chauffage intense l'équilibre se déplace vers la forme isomère. Les dérivés organiques: *nitriles* (RCN) et *isonitriles* (RNC) sont connus pour les deux formes.

Le phénomène d'existence d'un corps sous deux formes (ou même davantage) qui diffèrent par leur structure atomique et se trouvent entre elles dans un état d'équilibre dynamique a reçu le nom de *tautomérie*, les différentes formes étant dites *tautomères*. Il est établi à l'heure actuelle que la tautomérie est un phénomène beaucoup plus répandu qu'on ne le pensait jadis. Cela est particulièrement vrai pour les combinaisons dans lesquelles la tautomérie est provoquée par la *migration d'un proton*, c'est-à-dire par le déplacement intramoléculaire du noyau atomique de l'un des atomes vers l'autre.

Quand on chauffe le cyanure mercurique il se forme selon la réaction

$$Hg(CN)_2 = Hg + (CN)_2$$

le *cyanogène* (N ≡ C — C ≡ CN), gaz incolore, très toxique, d'une odeur particulière (F —28°, Eb —21°). Allumé à l'air, il brûle en donnant CO_2 et N_2. Par un certain nombre de propriétés chimiques le cyanogène offre de grandes analogies avec les halogènes, le rôle de l'atome d'halogène revenant au radical monovalent CN.

L'interaction de CN avec les bases est analogue aux réactions semblables des halogènes avec formation simultanée des sels du cyanure d'hydrogène et de l'*acide cyanique* (H — O = C = N):

$$(CN)_2 + 2KOH = KCN + KOCN + H_2O$$

Le *cyanate de potassium* se forme également par chauffage de KCN à l'air. Ce sel est facilement soluble dans l'eau, celle-ci le décompose graduellement:

$$KOCN + 2H_2O = NH_3 + KHCO_3$$

L'*acide fulminique* (H — O — N ⇄ C) a la même composition élémentaire que l'acide cyanique. Il s'en distingue seulement par la disposition des atomes dans sa molécule. Les deux acides sont très instables. Parmi leurs sels le plus intéressant est le *fulminate de*

mercure $Hg(ONC)_2$. Il explose sous l'action du choc et, pour cette raison, s'emploie comme amorce. Sa désintégration se déroule ainsi :

$$Hg(ONC)_2 = Hg + 2CO + N_2 + 118 \text{ kcal}$$

Quand on fait bouillir une solution de cyanure de potassium en présence de soufre (ou quand on fait fondre ensemble ces deux corps), il se forme un sel d'*acide thiocyanique* ($H - N = C = S$) :

$$KCN + S = KNCS$$

L'acide thiocyanique libre n'est stable qu'en solution diluée. Il est assez fortement dissocié. La plupart de ses sels (les *thiocyanates*) sont incolores et bien solubles dans l'eau. Les sels les plus communs sont ceux d'ammonium et de potassium. A l'encontre des cyanures, ils ne sont pas toxiques.

Le radical libre, le *thiocyanogène* $(NCS)_2$, se présente sous forme de cristaux incolores (F —2°), stables seulement aux basses températures. Il est facilement soluble dans l'eau, mais se décompose rapidement en présence de celle-ci. Par ses propriétés chimiques il ressemble aux halogènes (brome, iode).

Les combinaisons *halogénées* les plus simples du carbone répondent à la formule $CHal_4$. En faisant réagir directement ces éléments, on ne peut obtenir que le dérivé fluoré, alors que tous les autres se forment par voie indirecte.

Le plus important parmi les dérivés halogénés du carbone est le *tétrachlorure de carbone* CCl_4, liquide incolore, lourd, d'une odeur faible caractéristique, insoluble dans l'eau (Eb +77°). Au point de vue chimique, il est inerte. C'est ainsi que dans les conditions ordinaires CCl_4 ne réagit ni avec les acides ni avec les bases.

Le tétrachlorure de carbone est un bon dissolvant des graisses, des huiles, des résines, des vernis, de nombreuses peintures, etc. Il peut donc servir d'un excellent agent de détachage. Etant incombustible, il permet d'écarter tout danger d'incendie, offrant ainsi de grands avantages sur le sulfure de carbone, solvant moins onéreux des matières indiquées.

Le tétrachlorure de carbone (F —24°) se prépare généralement par la réaction

$$CS_2 + 2Cl_2 = CCl_4 + 2S$$

alors que les dérivés analogues des autres halogènes s'obtiennent par double décomposition de CCl_4 chauffé respectivement en présence de AgF, $AlBr_3$ ou AlI_3.

Les *fluorochlorométhanes* et *fluorochloroéthanes* trouvent des applications (sous le nom générique de *fréons*) comme agents frigorigènes efficaces. On peut citer à titre d'exemple CF_2Cl_2, fréon-12 (Eb —30°).

La combinaison directe du carbone amorphe à l'*hydrogène*:

$$C + 2H_2 \rightleftarrows CH_4 + 18 \text{ kcal}$$

qui donne du *méthane*, ne se déroule pratiquement pas dans les conditions normales. Quand on chauffe ces corps en présence d'un catalyseur (Ni finement broyé), il s'établit un équilibre dont la position dépend sensiblement de la température (fig. 131). Outre la synthèse directe, le méthane peut être obtenu par un certain nombre d'autres procédés à partir de composés plus complexes du carbone. Il se forme constamment dans la nature lors de la décomposition des corps organiques à l'abri de l'air (notamment dans les marais). Le méthane se trouve souvent dans les gaz naturels et entre habituellement dans la composition du gaz de ville artificiel.

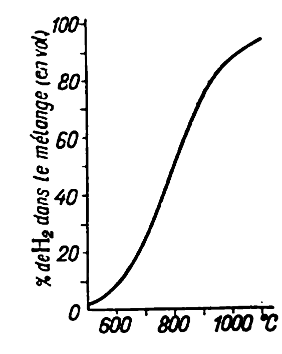


Fig. 131. Equilibre dans la synthèse du méthane

Le méthane est le représentant le plus simple de nombreuses combinaisons de carbone et d'hydrogène dites *hydrocarbures* dont l'étude est l'objet de la chimie organique. C'est un gaz incolore et inodore (F —184°, Eb —162°), peu soluble dans l'eau. Il ne réagit notamment ni avec les bases ni avec les acides. Dans les conditions ordinaires, il ne réagit pas non plus avec l'oxygène. Allumé à l'air, il brûle:

$$CH_4 + 2O_2 = CO_2 + 2H_2O + 192 \text{ kcal}$$

Au laboratoire on peut préparer le méthane par la réaction suivante qui se déroule à chaud:

$$CH_3COONa + NaOH = Na_2CO_3 + CH_4$$

La solubilité du méthane dans l'eau est d'environ 4:100 en volume.

Les gaz naturels riches en méthane sont d'excellents combustibles dégageant environ 8 000 à 9 000 kcal par mètre cube. Ils peuvent servir aussi de matière de départ pour la production d'hydrogène. Le procédé généralement utilisé (le *reforming* du méthane) consiste à faire réagir CH_4 avec la vapeur d'eau à 1 000°:

$$H_2O + CH_4 + 49 \text{ kcal} = CO + 3H_2$$

Le gaz obtenu est ensuite traité par de la vapeur d'eau.

Pour fabriquer le *gaz de ville* artificiel, on soumet la houille à un chauffage intense à l'abri de l'air, procédé appelé *distillation* de la houille. Ce gaz de ville contient environ 50 % de H_2, 30 % de CH_4, 4 % d'autres hydrocarbures, 9 % de CO, 2 % de CO_2 et 5 % de N_2. Etant donné sa forte teneur en oxyde de carbo-

ne, il est extrêmement toxique. Par combustion, le gaz de la composition indiquée dégage 5 500 kcal/m³. Parmi les sous-produits importans des usines à gaz il faut citer le goudron de houille (utilisé pour la production de nombreux corps organiques), l'ammoniac et le coke.

Quand on brûle le gaz de ville dans les *becs Bunsen* ordinaires, la flamme « non éclairante » se compose de trois cônes (fig. 132). Le cône interne est constitué d'une veine de gaz mélangé à l'air où la combustion n'intervient pas. Le cône suivant contient un excès de combustible et de l'oxygène en défaut. La combustion n'y va donc pas jusqu'au bout, et la flamme dans cette zone est « réductrice ». Enfin, dans le cône extérieur, c'est la combustion complète qui a lieu dans un excès d'oxygène de l'air, et la flamme y est « oxydante ». La distribution approchée des températures aux différents points de la flamme est représentée fig. 132. Les chiffres indiqués ne peuvent être considérés que comme approximatifs (ils sont fonction de la composition du gaz).

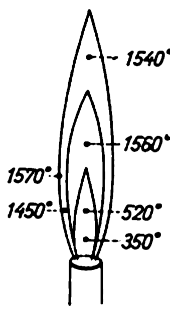


Fig. 132. Flamme d'un bec Bunsen

Le carbone ne réagit avec les *métaux* qu'à hautes températures. Parmi les composés obtenus (appelés *carbures*) le plus intéressant est le *carbure de calcium* CaC_2. Les dérivés du tungstène (W_2C et WC) sont extrêmement importants aussi. En effet, la dureté extraordinaire de ces corps permet de les utiliser dans de nombreux cas en tant que succédanés du diamant. Par leurs propriétés les carbures sont analogues aux nitrures. Ce sont des corps réfractaires, non volatils et insolubles dans aucun solvant.

Au point de vue de leur comportement vis-à-vis de l'eau et des acides dilués tous les carbures se divisent en deux grands groupes: carbures décomposables par ces corps et carbures non décomposables. Ces derniers sont aussi très stables vis-à-vis d'autres facteurs chimiques. Toutefois, ils peuvent être décomposés par fusion alcaline en présence d'air:

$$2WC + 8NaOH + 5O_2 = 2Na_2WO_4 + 2Na_2CO_3 + 4H_2O$$

La plupart des carbures s'obtiennent plus aisément en présence de charbon par chauffage non des métaux eux-mêmes mais de leurs oxydes. A hautes températures les oxydes sont réduits, et le métal s'unit au carbone. C'est en portant au rouge un mélange de charbon et d'oxyde de calcium au four électrique que l'on obtient le carbure de calcium:

$$CaO + 3C = CO \uparrow + CaC_2$$

Le produit technique est coloré en gris par de faibles quantités de carbone libre. Le carbure de calcium pur se présente sous forme de cristaux incolores constitués d'ions Ca^{2+} et C_2^{2-} (fig. 133).

Pour la production de CaC_2 on utilise comme électrodes au four électrique (fig. 134) une couche épaisse de graphite (*A*) remplissant son fond et un bloc

massif en charbon (*B*) que l'on peut descendre. Une croûte de mélange de départ se conserve aux parois du four en action. On la perce pour la coulée du carbure en fusion au droit de l'orifice (*C*). La fabrication d'une tonne de CaC_2 demande 3 000 kWh. La production mondiale annuelle du carbure de calcium s'élève à 5 millions de tonnes.

Le carbure de calcium réagit énergiquement avec l'eau (même à l'état de traces) en formant l'*acétylène* (H — C ≡ C — H):

$$CaC_2 + 2H_2O = Ca(OH)_2 + C_2H_2$$

L'acétylène brut obtenu à partir de CaC_2 technique a une odeur désagréable due à la présence des impuretés (comme NH_3, PH_3,

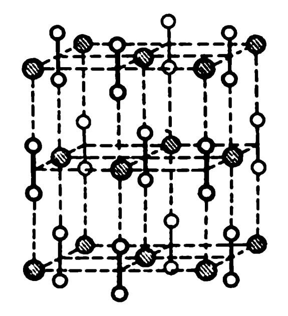


Fig. 133. Structure du cristal de CaC_2

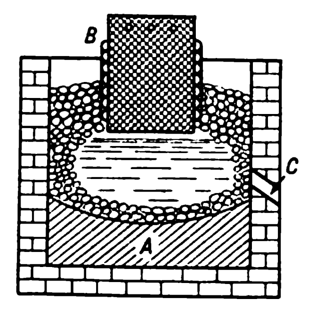


Fig. 134. Four à carbure de calcium (schéma)

H_2S, etc.). A l'état pur c'est un gaz incolore, d'une odeur faible caractéristique, assez bien soluble dans l'eau.

L'acétylène sert de matière première pour la synthèse d'un très grand nombre de composés organiques plus complexes. De nos jours, c'est le domaine de son emploi le plus important. Il est également important d'utiliser la réaction exothermique de l'acétylène accompagnant sa combustion:

$$2C_2H_2 + 5O_2 = 4CO_2 + 2H_2O + 601 \text{ kcal}$$

Les hautes températures (de l'ordre de 3 000°) atteintes lors de la combustion de l'acétylène mélangé à l'oxygène servent à la soudure autogène ainsi qu'au coupage des métaux. L'acétylène brûle à l'air libre avec une flamme blanche, très fuligineuse par suite de la combustion incomplète du carbone.

L'obtention de l'acétylène (point de sublimation —84°) à partir des éléments n'intervient qu'au-dessus de 2 000°. Composé fortement endothermique, l'acétylène peut se décomposer d'une manière explosive. Ce phénomène n'intervient pas dans les conditions ordinaires,

mais sous pression (en particulier si l'acétylène est à l'état solide ou liquide) l'explosion peut être provoquée même par des actions les plus insignifiantes.

Il découle de ce qui précède que dans toutes ses combinaisons plus ou moins stables, le carbone est un corps tétravalent. La seule exception est l'oxyde de carbone, mais lui aussi, comme on l'a vu, manifeste sa tendance aux réactions d'addition qui s'accompagnent de passage du carbone à l'état tétravalent. Outre CO on ne connaît qu'un très petit nombre de dérivés du carbone où ce dernier a une valence différente de 4 (savoir 2 ou 3). Toutes ces combinaisons sont instables dans les conditions normales. Ainsi, la *valence caractéristique* du carbone est *quatre.*

§ 2. **Composés organiques.** Le carbone dépasse de loin tous les autres éléments par la richesse et la variété de ses dérivés: alors que les corps connus ne contenant pas C se chiffrent seulement par quelques dizaines de milliers, le nombre de composés du carbone atteint plusieurs millions. C'est ce fait qui oblige de faire l'étude détaillée de la *chimie du carbone* ou la *chimie organique*, discipline scientifique autonome.

La variété des combinaisons du carbone par comparaison à d'autres éléments est due à certaines particularités de ses atomes. La plus importante est l'*aptitude des atomes de carbone à former des liaisons fortes entre eux.* Grâce à cette propriété les molécules qui contiennent des *chaînes d'atomes de carbone* sont tout à fait stables dans les conditions normales, alors que les molécules contenant des enchaînements d'atomes d'autres éléments sont, dans l'immense majorité des cas, des corps extrêmement labiles. C'est ainsi que pour l'oxygène la chaîne maximale connue est constituée de deux atomes, et les corps qui la contiennent (l'eau oxygénée et ses dérivés) sont instables, cependant que pour le carbone on a réussi à obtenir un corps tout à fait stable contenant une chaîne de 100 atomes de carbone.

L'étude aux rayons X des molécules contenant des chaînes carbonées a montré que les atomes de carbone n'y sont pas disposés en ligne droite, mais forment des *zigzags* (fig. 135). L'existence de ces derniers est due au fait que les quatre valences de l'atome de carbone sont *orientées* d'une façon déterminée les unes par rapport aux autres: leur disposition mutuelle est celle des droites réunissant le centre du tétraèdre (fig. 119) à ses sommets.

Les enchaînements des atomes de carbone dans les molécules des corps organiques peuvent être *ouverts* ou *fermés.* Les dérivés à chaîne ouverte s'appellent composés *acycliques* et ceux à chaîne fermée *cycliques.*

Grâce à la formation de chaînes stables, les composés de carbone

appartenant à un même type se comptent non pas par unités, comme dans le cas des autres éléments, mais par dizaines et centaines. C'est

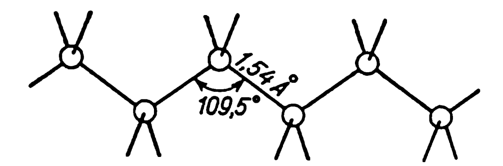


Fig. 135. Structure d'une chaîne carbonée

ainsi que pour l'oxygène on ne connaît que deux composés hydrogénés (H_2O et H_2O_2), alors que dans le cas du carbone, outre le méthane (CH_4), on peut obtenir l'éthane (C_2H_6), le propane (C_3H_8), le butane (C_4H_{10}), etc.

Série homologue du méthane

Nom	Formule	Point de fusion (°C)	Point d'ébullition (°C)	Densité à l'état liquide	Nom	Formule	Point de fusion (°C)
Méthane .	CH_4	—184	—162	0,42	Eicosane .	$C_{20}H_{42}$	36
Ethane . .	C_2H_6	—183	—88	0,45			
Propane . .	C_3H_8	—188	—42	0,54	Triacontane	$C_{30}H_{62}$	66
Butane . .	C_4H_{10}	—138	0	0,60			
Pentane . .	C_5H_{12}	—130	+36	0,63	Tétraconta-		
Hexane . .	C_6H_{14}	—95	+69	0,66	ne	$C_{40}H_{82}$	81
Heptane. . .	C_7H_{16}	—91	+98	0,68	Pentaconta-		
Octane . .	C_8H_{18}	—57	+126	0,70	ne	$C_{50}H_{102}$	92
Nonane . .	C_9H_{20}	—54	+151	0,72	Hexacontane	$C_{60}H_{122}$	99
Décane . .	$C_{10}H_{22}$	—30	+174	0,73			
Pentadécane	$C_{15}H_{32}$	+10	+270	0,77	Hectane . .	$C_{100}H_{202}$	115

Comme on le voit d'après les formules des hydrocarbures cités. tous forment une *série dans laquelle chaque terme suivant dérive du précédent par addition à sa molécule d'un groupe* CH_2. De telles séries s'appellent *homologues*; on les distingue entre elles par le premier terme. C'est ainsi que les hydrocarbures cités plus haut

appartiennent à la série homologue du méthane, autrement dit ils sont ses *homologues*. Chaque série homologue peut être exprimée par une formule générale. Dans le cas considéré elle a la forme de C_nH_{2n+2}. Pour cette raison, il est facile de trouver la composition chimique de n'importe quel terme de la série considérée. C'est ainsi que l'homologue du méthane à 7 atomes de carbone aura la composition $C_7H_{7\times2+2}$, soit C_7H_{16}.

Les séries homologues sont un exemple frappant de la transformation de la quantité en qualité.

On voit au tableau ci-dessus que sous les conditions ordinaires les quatre premiers termes de la série homologue sont gazeux, les suivants sont liquides, alors qu'ensuite viennent des solides. Les constantes physiques des homologues de la série varient d'une façon régulière. Pour les points de fusion et d'ébullition on constate la même régularité (l'accroissement des deux constantes avec les masses moléculaires) dans les autres séries homologues, tandis que pour les densités on observe parfois une variation en sens inverse (une diminution des densités accompagnant l'augmentation des masses moléculaires).

Au point de vue chimique, les termes d'une même série homologue se ressemblent entre eux. En particulier, les homologues du méthane sont caractérisés par les mêmes réactions que CH_4, les différences ne se manifestent que dans la facilité de leur marche. Pareille analogie entre les propriétés chimiques (à quelques différences près, bien entendu), allant de pair avec des variations plus ou moins régulières des constantes physiques dans les séries homologues, facilite beaucoup l'étude de la chimie organique, car elle donne une idée assez nette des caractères de tous les homologues de la série, si l'on connaît les propriétés de l'un d'eux.

Outre l'existence de chaînes stables, le carbone est caractérisé par le fait que ses liaisons de valence avec l'hydrogène et d'autres éléments non métalliques sont assez voisines les unes des autres au point de vue de leur énergie. On le verra ci-après:

Liaison . .	C—C	C—H	C—O	C—S	C—N	C—F	C—Cl	C—Br	C—I
Energie de liaison (kcal/atome-g) . .	85	89	82	67	61	115	78	66	58

Le fait que l'énergie de liaison C — H est voisine de la moyenne arithmétique des valeurs de liaisons *a priori* non polaires telles que C — C et H — H (104 kcal) indique que sa polarité est faible.

Cette conclusion est bien confirmée par l'expérience. La majorité écrasante des autres liaisons dans les corps organiques présente le même caractère *faiblement ionique*.

Il découle de ce qui vient d'être exposé une conclusion importante sur le caractère de la marche des réactions entre les corps organiques. Etant donné que la faible polarité des liaisons ne favorise pas la dissociation des molécules en ions, la plupart des corps carbonés ne subissent pas de dissociation électrolytique. Or, les réactions d'échange entre les électrolytes se réalisent presque instantanément du seul fait qu'elles se ramènent à l'union dans des combinaisons déterminées d'ions qui sont *déjà en présence*. Par contre, l'interaction chimique entre des *molécules neutres* est nécessairement liée à leur dissociation partielle et, pour cette raison, intervient d'une façon incomparablement plus lente. L'absence de différences marquées entre les énergies de formation de diverses liaisons contribue aussi à ralentir les phénomènes et à s'opposer au parachèvement des réactions. Il s'ensuit que le temps nécessaire à l'accomplissement d'une réaction entre des corps organiques se chiffre généralement non par des minutes ou des secondes mais par des heures, cette réaction ne se déroulant à une vitesse notable qu'à des températures élevées et ne se poursuivant pas jusqu'à la fin.

Le faible pourcentage de caractère ionique de certaines liaisons est un facteur primordial expliquant la faible polarité de la plupart des molécules organiques considérées dans l'ensemble. Cela se manifeste extérieurement par les points de fusion et d'ébullition relativement bas des corps qu'elles constituent. Alors que NaCl, par exemple, fond à 800° et bout à 1 454°, presque tous les corps organiques ont des points de fusion et d'ébullition au-dessous de 300° et se décomposent lorsqu'on les porte à des températures plus élevées.

Les composés organiques les plus simples sont les *hydrocarbures*. Outre les liaisons simples C — H et C — C, leurs molécules peuvent contenir aussi une *liaison double* $C = C$ et une *liaison triple* $C \equiv C$. Les propriétés chimiques des hydrocarbures ne contenant pas de *liaisons multiples* (doubles ou triples) reproduisent approximativement les propriétés du méthane. L'introduction d'une liaison multiple dans une molécule lui confère généralement la tendance à participer aux réactions d'addition. Le corps contenant des liaisons multiples est dit *non saturé*. C'est ainsi que les hydrocarbures non saturés les plus simples comme l'*éthylène* ($H_2C = CH_2$) et l'*acétylène* ($HC \equiv CH$) additionnent facilement les halogènes. La réaction d'addition est due à la transformation des liaisons multiples entre les atomes de carbone en liaisons simples. C'est la facilité relative de cette transformation qui explique le caractère non saturé des combinaisons.

La distance *d* (CC) dans les liaisons simple, double ou triple est égale respectivement à 1,54, 1,35 et 1,20 Å. La distance *d*(CH) varie un peu, elle aussi, suivant le caractère de l'atome C. C'est ainsi que pour le méthane, l'éthylène et l'acétylène, *d*(CH) égale respectivement 1,093, 1,071 et 1,057 Å. La molécule d'acétylène est linéaire. Dans le cas de l'éthylène tous les noyaux atomiques sont disposés dans un même plan, l'angle HCH étant égal à 120°.

On obtient généralement l'*éthylène* par déshydratation de l'alcool éthylique, c'est-à-dire par élimination d'une molécule d'eau:

$$C_2H_5OH - H_2O = C_2H_4$$

C'est un gaz incolore (F —169°, Eb —104°) assez bien soluble dans l'eau (1 : 4 en volume). Sous pression élevée l'éthylène se polymérise avec formation de très longues chaînes à partir des groupements CH_2. Le polymère solide ainsi formé (dit *polyéthylène* ou *polythène*) trouve des applications pratiques importantes.

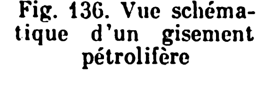


Fig. 136. Vue schématique d'un gisement pétrolifère

En chimie organique l'hydrocarbure cyclique le plus intéressant est le *benzène* C_6H_6. Sa molécule est constituée en forme d'un hexagone plan [*d*(CC) = = 1,39 Å et *d*(CH) = 1,08 Å], d'ailleurs les atomes de carbone sont liés par une liaison « aromatique » très ferme dont la nature n'a pas encore été élucidée complètement. On représente la structure du benzène sous forme d'un hexagone régulier.

Le benzène est un liquide incolore, presque insoluble dans l'eau (F + 5°, Eb + 80°). Il est à l'origine d'une quantité énorme de dérivés les plus variés.

L'homologue le plus proche du benzène, le *toluène* $C_6H_5CH_3$, a également un très grand intérêt pratique. C'est un liquide incolore (F —95°, Eb + 111°). Le benzène et le toluène sont obtenus principalement comme sous-produits dans la cokéfaction (ou distillation de la houille).

Un amas naturel d'hydrocarbures est le *pétrole*. Les gisements pétrolifères se rencontrent dans les roches sédimentaires d'âges variés. Le pétrole s'accumule (fig. 136) sous les coupoles d'une couche argileuse ou d'autres roches imperméables au gaz. Au-dessus du pétrole se trouve souvent le gaz pétrolier, tandis qu'au-dessous est disposée une couche sableuse saturée d'eau salée.

Bien que les phénomènes chimiques accompagnant la genèse du pétrole n'aient pas été complètement élucidés, il est hors de doute que les matières premières en ont été les résidus des êtres vivants qui habitaient jadis des bassins maritimes de faible profondeur. Une extension prolifique des algues primitives, analogue à l'envahissement par les végétaux des lacs d'aujourd'hui, entraînait un développement tout aussi impétueux du règne animal. Si on pense aux vitesses de multiplication énormes des protozoaires dans les conditions favorables, il ne faut pas s'étonner qu'au fond des dépressions géologiques aient pu s'accumuler d'immenses quantités de leurs détritus. En se décomposant lentement à l'abri de l'air dans des eaux abyssales stagnantes, ces détritus étaient confinés sous des dépôts sablo-argileux. Pendant des millions d'années ils se transformaient en pétrole.

Le pétrole brut est un liquide insoluble dans l'eau, huileux, de coloration brune ou noire et de densité comprise entre 0,75 et 0,95. Il contient habituellement de 83 à 87 % de carbone, de 11 à 14 % d'hydrogène et en faibles proportions de l'azote, de l'oxygène et du soufre. Dans certaines variétés de pétrole prédominent des hydrocarbures de la série homologue du méthane, alors que dans les autres sont présents surtout les hydrocarbures cycliques.

Le pétrole est un excellent combustible qui fournit environ 11 000 kcal par kilogramme. Dans les raffineries on isole du pétrole un certain nombre de produits: éther de pétrole, essence, kérosène, huiles lubrifiantes, vaseline, paraffine, etc. Tous ces corps sont des mélanges d'hydrocarbures allant des termes volatils (l'éther de pétrole) aux termes solides dans les conditions normales (la paraffine). Le gaz de pétrole se compose essentiellement d'hydrocarbures gazeux. Il peut être utilisé aussi bien en tant que combustible que comme matière première pour la synthèse par voie catalytique de divers produits (hydrogène, alcool, formaldéhyde, etc.). Les eaux des gisements pétrolifères contiennent fréquemment l'iode et le brome.

En substituant un halogène à un hydrogène de la liaison C — H (ou en additionnant directement un halogène sur des hydrocarbures non saturés), on obtient des composés organiques *halogénés*. C'est ainsi qu'en remplaçant un hydrogène du méthane par le chlore, on obtient le chlorure de méthyle CH_3Cl, en remplaçant un hydrogène de l'éthane, le chlorure d'éthyle C_2H_5Cl, etc. Ainsi qu'on le voit d'après les exemples cités, les dénominations des composés halogénés viennent des noms des *radicaux d'hydrocarbures* ou *alcoyles* qu'ils contiennent (dans le cas considéré ces radicaux sont *méthyle* CH_3 et *éthyle* C_2H_5). En désignant sous forme générale un alcoyle par R, on peut représenter la réaction entre un hydrocarbure saturé et un halogène de la manière suivante:

$$RH + Hal_2 = HHal + RHal$$

Tout comme les autres dérivés les plus simples des hydrocarbures saturés, les *halogénures d'alcoyles* ou *halogénoalcanes* (RHal) sont dans la plupart des cas des liquides incolores, presque insolubles dans l'eau. La force de la liaison du carbone avec l'halogène diminue dans la suite F — Cl — Br — I, alors que l'activité chimique des halogénures d'alcoyles augmente. Les réactions les plus caractéristiques de ces corps sont celles de substitution d'autres radicaux (NH_2, OH, etc.) à un halogène, ce qui détermine l'emploi étendu des halogénures d'alcoyles en synthèses organiques.

Parmi les composés organiques halogénés le plus usuel est le *chloroforme* $CHCl_3$. C'est un liquide incolore (F —63°, Eb +61°), d'une odeur douceâtre. Il est utilisé comme anesthésique général dans les interventions chirurgicales.

Au cours des années récentes l'importance des composés organiques *fluorés* s'est fortement accrue. Ainsi, en polymérisant le tétrafluoroéthylène ($F_2C = CF_2$), on peut obtenir une matière dure dite *téflon*, qui offre une stabilité extraordinaire vis-à-vis des agents chimiques les plus variés.

En faisant réagir les halogénures d'alcoyles avec l'ammoniac (en solution alcoolique):

$$RHal + NH_3 = HHal + RNH_2$$

on obtient des *amines* (RNH_2), dérivés organiques ammoniacaux. Les termes inférieurs de la série homologue des amines sont solubles dans l'eau, mais leur solubilité baisse à mesure que R grandit. Pareille variation de la solubilité dans la série homologue est caractéristique non seulement des amines, mais encore d'autres types de combinaisons organiques.

Les solutions aqueuses des amines présentent une réaction alcaline par suite de la formation de complexes:

$$RNH_2 + H^{\cdot}OH' \rightleftarrows [RNH_3]^{\cdot} + OH'$$

Les amines (tout comme NH_3 lui-même) s'unissent directement aux acides en donnant des sels:

$$RNH_2 + HCl = [RNH_3]Cl$$

Ainsi, l'introduction d'un groupement amine ($-NH_2$) dans un composé organique lui confère le caractère d'une *base*.

Les produits de substitution d'un radical alcoyle à un seul hydrogène de l'ammoniac s'appellent *amines primaires* (RNH_2). En continuant à remplacer les hydrogènes, on obtient des *amines secondaires* (R_2NH) et *tertiaires* (NR_3). Leurs propriétés ressemblent beaucoup à celles des amines primaires.

Un représentant extrêmement important des amines est l'*aniline* $C_6H_5NH_2$ (F $-6°$, Eb $+184°$), liquide d'une odeur particulière, incolore mais qui brunit graduellement à l'air libre. Les propriétés basiques de l'aniline sont très faiblement accusées.

En faisant agir l'eau sur les halogénures d'alcoyles, on assiste (surtout dans le cas des iodures d'alcoyles) à leur hydrolyse progressive:

$$RHal + HOH \rightleftarrows ROH + HHal$$

En ajoutant une base, on peut activer sensiblement cette réaction et déplacer son équilibre à droite. On obtient ainsi des *alcools* (ROH) que l'on peut considérer comme produits de substitution des radicaux alcoyles à un atome d'hydrogène de l'eau.

L'introduction d'un groupement hydroxyle confère à une molécule organique le caractère d'une combinaison *amphotère*. Toutefois, la dissociation des alcools est encore plus faible que celle de l'eau. Pour cette raison, les alcools, tout comme leurs solutions aqueuses, ne sont pas conducteurs du courant électrique. Leur caractère amphotère est démontré, d'une part, par la réversibilité de la réaction de leur formation citée plus haut (où l'alcool joue le rôle d'une base), et, de l'autre, par leur interaction avec le sodium métallique (où l'alcool joue le rôle d'un acide):

$$2ROH + 2Na = 2RONa + H_2 \uparrow$$

Au point de vue pratique c'est l'*éthanol* (*alcool éthylique*) C_2H_5OH, appelé parfois *esprit de vin*, qui présente le plus d'intérêt. On l'obtient souvent par fermentation des produits naturels riches en sucre ou en amidon. L'alcool éthylique (F —117°, Eb +78°) se mélange à l'eau en toutes proportions.

Un représentant important des alcools est le *glycérol* ou la *glycérine* (ou le *propanetriol*) $C_3H_5(OH)_3$. Sa molécule contient trois groupements hydroxyles. La glycérine est un liquide incolore, visqueux (F +20°, Eb +290°) miscible à l'eau en toutes proportions. Elle ne se solidifie qu'à 0°.

Si on peut considérer les alcools comme produits de substitution des radicaux alcoyles à un *seul* des hydrogènes de l'eau, les produits de substitution à *deux* hydrogènes sont les éthers-oxydes (alcoxyalcanes), de formule générale ROR. Leur action sur l'eau conduit à l'équilibre:

$$ROR + HOH \rightleftarrows 2ROH$$

qui ne s'établit toutefois à une vitesse notable qu'à hautes températures. En se servant de corps avides d'eau (comme P_2O_5, etc.), on peut, dans ces conditions, obtenir un déplacement pratiquement total de l'équilibre à gauche et former ainsi un éther-oxyde à partir de l'alcool.

Les éthers-oxydes sont des corps assez inertes au point de vue chimique. C'est ainsi que le sodium métallique n'agit pas sur eux à la température ordinaire. Les éthers-oxydes sont plus volatils, c'est-à-dire ont des points d'ébullition plus bas que les alcools dont ils dérivent. Leur solubilité dans l'eau est beaucoup plus faible.

Dans la pratique on rencontre le plus souvent l'*éther diéthylique* $C_2H_5OC_2H_5$ que l'on prépare par action de l'alcool éthylique sur l'acide sulfurique (agent déshydratant) à température élevée. Compte tenu de ce mode de préparation, on désigne quelquefois ce corps sous le nom incorrect d'éther sulfurique. L'éther diéthylique est un liquide incolore, très volatil (F —116°, Eb +35°). Ses vapeurs s'enflamment facilement à l'air. L'inhalation des vapeurs de l'éther diéthylique provoque l'état d'ivresse et, pour cette raison, il est utilisé en médecine comme anesthésique.

La présence dans la molécule d'alcool d'un groupement *hydroxyle* (—OH) contribue à réduire sensiblement la force des liaisons voisines C — H. Ainsi les alcools s'oxydent beaucoup plus facilement que les hydrocarbures correspondants. Leur oxydation se déroule comme suit:

$$CH_3CH_2OH + O \text{ (fourni par un oxydant)} = H_2O + CH_3CHO$$

Les corps caractérisés par la présence dans leurs molécules du radical —CHO s'appellent *aldéhydes* (formule générale RCHO).

La liaison double C = O dans les molécules des aldéhydes se transforme assez facilement en liaison simple (C — O) avec libération d'une valence sur chacun des atomes de carbone et d'oxygène. Cela explique pourquoi les aldéhydes sont caractérisés par des *réactions d'addition*. D'autre part, l'oxygène du groupement *carbonyle* (=CO) active la liaison C — H voisine, l'hydrogène de cette dernière étant aisément remplacé par le groupement OH. Comme cette substitution est liée à l'introduction d'un atome d'oxygène dans la molécule, elle se ramène à l'oxydation de l'aldéhyde. Pour cette raison, les aldéhydes sont des réducteurs, assez énergiques d'ailleurs: nombre d'entre eux sont graduellement oxydés par l'oxygène de l'air.

Les *cétones* (formule générale R_2CO) sont très proches des aldéhydes. Grâce à la présence d'un groupe carbonyle, les cétones, tout comme les aldéhydes, sont enclines aux réactions d'addition, mais ne sont pas caractérisées par des propriétés réductrices.

On rencontre le plus souvent le premier terme de la série homologue des aldéhydes: le *formaldéhyde* HCHO, gaz incolore (F —92°, Eb —21°), d'une odeur âcre caractéristique. Sa solution à 40 % s'emploie comme antiseptique pour les désinfections.

On utilise le formaldéhyde en grandes quantités dans l'industrie des *matières plastiques* qui reçoivent chaque année de nouveaux domaines d'applications.

Au point de vue de leur constitution, les matières plastiques résultent de combinaisons successives d'un grand nombre de motifs structuraux d'un même type comme:

$-CH_2-C(CH_3)(COOCH_3)-$	pour le plexiglas
$-NH(CH_2)_5CO-$	pour le kapron
$-CO(CH_2)_4CO-NH(CH_2)_6NH-$	pour le nylon

La production mondiale annuelle des matières plastiques se chiffre par millions de tonnes et ne cesse d'augmenter rapidement.

Les *résines échangeuses d'ions* ont une importance exceptionnelle en chimie. Ces corps sont caractérisés par une capacité d'adsorption particulière à l'égard des cations (résines *cationiques*) ou des anions (résines *anioniques*). L'usage de ces matières plastiques permet dans de nombreux cas d'extraire sélectivement certains éléments à partir de leurs solutions.

Un représentant important des cétones est l'*acétone* CH_3COCH_3, largement utilisée comme solvant de nombreux corps. C'est un liquide incolore, d'odeur caractéristique (F —94°, Eb + 57°), miscible à l'eau en toutes proportions.

Les produits d'oxydation des aldéhydes contiennent le groupement *carboxyle* (—COOH) et s'appellent *acides organiques* (de formule générale RCOOH). C'est ainsi que l'oxydation de l'aldéhyde acétique conduit à la formation de l'acide acétique:

$$CH_3CHO + O \text{ (fourni par un oxydant)} = CH_3COOH$$

La présence de liaisons C = O et C = OH sur un même atome de carbone exerce une influence sensible sur leur caractère. La première

de ces liaisons se renforce sous l'action du groupement OH, et les réactions d'addition des acides (à l'encontre de ce qui a lieu pour les aldéhydes et les cétones) cessent d'être caractéristiques. D'un autre côté, sous l'influence de la liaison C = O l'hydrogène hydroxylique acquiert un caractère acide. Bien que les acides organiques soient beaucoup plus fortement dissociés que les alcools et l'eau, leur dissociation reste assez modérée par comparaison à celle des acides minéraux typiques (comme HCl, H_2SO_4, etc.). On peut donc dire que les combinaisons organiques du type RCOOH sont, en règle générale, des acides *faibles*.

Le premier terme de la série homologue des acides est l'*acide formique* HCOOH, liquide incolore (F +8°, Eb +101°), d'une odeur irritante. La présence dans la molécule d'acide formique ($K = 2 \cdot 10^{-4}$) de liaisons C — H et C = O sur un même atome de carbone conditionne les propriétés réductrices énergiques de cet acide (tout comme les aldéhydes). Ses sels (les *formiates*), presque tous, sont très solubles. La solution aqueuse diluée (de 1 à 1,5 %) de HCOOH s'emploie pour les frictions dans le traitement des rhumatismes.

Le plus souvent on rencontre dans la pratique l'*acide acétique* CH_3COOH, liquide incolore, d'une odeur piquante (F +17°, Eb +118°). Il se mélange à l'eau en toutes proportions et se conduit en solution comme un acide faible ($K = 2 \cdot 10^{-5}$). La plupart de ses sels (les *acétates*) sont très solubles. Vendue sous le nom d'acide acétique « bon goût », la solution à 80 % de CH_3COOH sert à préparer le vinaigre, solution à 5-7 % de CH_3COOH utilisée pour l'assaisonnement des plats.

Le représentant le plus simple des *diacides* organiques (ou acides *dicarboxyliques*) est l'*acide oxalique* $H_2C_2O_4$ dont la molécule se compose de deux carboxyles (HOOC — COOH). L'acide oxalique est un corps blanc cristallin, assez bien soluble dans l'eau. C'est l'un des acides organiques, peu nombreux d'ailleurs, de force moyenne ($K_1 = 7 \cdot 10^{-2}$, $K_2 = 6 \cdot 10^{-5}$). La plupart de ses sels (les *oxalates*) sont difficilement solubles dans l'eau. Parmi les dérivés des cations ordinaires seuls se dissolvent facilement les sels de Na, K et NH_4. Sous l'action des oxydants énergiques (comme $KMnO_4$) l'acide oxalique s'oxyde aisément jusqu'à CO_2 et H_2O.

L'interaction des acides avec les alcools donne lieu au phénomène réversible d'*estérification* analogue au point de vue formel à la neutralisation:

$$RCOOH + HOR_1 \rightleftarrows H_2O + RCOOR_1$$

Les *esters* (de formule générale $RCOR_1$) qui en résultent sont donc des corps qui sont analogues à des sels par le mode de leur formation. Toutefois, ces derniers se distinguent sensiblement des

esters qui, pour la plupart des cas, sont des liquides très volatils, incolores, peu solubles dans l'eau. La cause essentielle de cette distinction de propriétés entre les sels et les esters vient de la différence considérable entre le caractère ionique partiel des liaisons O — M (M étant un métal), d'une part, et O — R, de l'autre.

On range parmi les esters des dissolvants organiques, des essences aromatiques, etc., employés sur une vaste échelle dans l'industrie, ainsi que les *matières grasses* entrant dans la composition de presque tous les organismes vivants et constituant l'un des produits essentiels de l'alimentation.

Etant donné la réversibilité de la réaction qui conduit à la formation d'un ester, sous l'action de l'eau ce dernier s'hydrolyse partiellement en donnant un acide et un alcool. Sous l'influence de l'eau seule l'hydrolyse des esters (dite *saponification*) se déroule très lentement, mais en présence d'acides et surtout de bases s'accélère d'une façon considérable. Quand on fait bouillir un ester en présence d'une solution de NaOH, il se saponifie rapidement:

$$RCOOR_1 + NaOH = ROH + R_1COONa$$

C'est de cette manière qu'on obtient notamment à partir des matières grasses naturelles des savons qui sont des mélanges de sels sodiques (plus rarement potassiques) des acides organiques constituant la matière grasse de départ.

Les *matières grasses* sont des esters glycériques de divers acides organiques (*gras*), principalement des acides *palmitique* $C_{15}H_{31}COOH$, *stéarique* $C_{17}H_{35}COOH$ et *oléique* $C_{17}H_{33}COOH$. Les deux premiers acides sont saturés, tandis que le dernier contient une liaison double dans sa molécule. Leurs teneurs relatives conditionnent les propriétés des matières grasses: les graisses solides (comme celle de mouton) contiennent plus d'esters des acides stéarique et palmitique, alors que les huiles (comme celle de tournesol) sont plus riches en ester de l'acide oléique.

Le *savon* ordinaire se compose notamment d'un mélange de sels sodiques des acides stéarique et palmitique. En outre, le savon renferme un certain nombre d'additifs, surtout des colorants et des parfums. Un sous-produit important de la savonnerie est la glycérine.

L'action détersive du savon vient de sa décomposition hydrolytique partielle en alcali libre et en acides gras. L'alcali enlève les constituants gras de la sueur qui retiennent les saletés sur les mains, le linge, etc. Les particules colloïdales de l'acide gras libre adsorbent ces saletés.

Outre les graisses les organismes animaux et végétaux contiennent les substances appartenant aux *glucides* (hydrates de carbone) et aux *protides*. A l'encontre des dérivés, considérés plus haut, qui contiennent dans leurs molécules, outre un radical d'hydrocarbure, un seul groupement caractéristique (OH, CHO, etc.), les glucides et les protides sont des corps à *fonctions mixtes*.

Outre plusieurs groupements OH, les molécules de glucides renferment un groupement CHO. Il s'ensuit que les glucides possè-

dent simultanément les propriétés des alcools et des aldéhydes. L'ancienne désignation de cette classe de substances, les hydrates de carbone, auxquelles appartiennent des aliments aussi importants que le *sucre* ordinaire $C_{12}H_{22}O$ et l'*amidon* $(C_6H_{10}O_5)_x$, vient du fait que l'hydrogène et l'oxygène y entrent généralement dans le même rapport que dans l'eau (le nombre d'atomes d'hydrogène est double de celui d'oxygène). La composition de l'immense majorité des glucides répond à une formule générale nC + $m$$H_2O$ (ce sont en quelque sorte des combinaisons du carbone et de l'eau).

Les organismes animaux contiennent des quantités relativement faibles de glucides. Par contre, dans le règne végétal ces derniers constituent la matière essentielle des tissus, principalement sous forme de *cellulose* qui a la même formule que l'amidon $(C_6H_{10}O_5)_x$ mais une masse moléculaire encore plus élevée. Si l'amidon (contenu dans la farine, les gruaux, les pommes de terre, etc.) constitue l'un des principaux aliments de l'homme, la cellulose fournit à celui-ci les matières premières pour fabriquer des vêtements (coton, etc.), former des combustibles (bois), satisfaire des besoins culturels (papier), sans compter un certain nombre d'autres produits de transformation des fibres et du bois.

Les principaux constituants du bois (non seulement des arbres mais encore des herbes, mousses, etc.) sont la *cellulose* $(C_6H_{10}O_5)_x$ et la lignine, un composé organique de constitution non encore établie, plus riche en carbone que la cellulose. En se décomposant à l'abri de l'air (au fond des marécages, sous des couches de roches), les restes végétaux forment des produits volatils, alors que leurs résidus s'enrichissent lentement en carbone. Cela influe sur la composition chimique et le pouvoir calorifique des produits de décomposition qui reçoivent le nom, suivant ces particularités, de tourbe, lignite, houille ou anthracite. On trouvera ci-après un tableau dans lequel sont rassemblées les données sur la composition chimique et le pouvoir calorifique de la partie organique du bois et des différents produits de sa dégradation.

Produit	Teneur en eau du produit sec à l'air (%)	Partie organique				
		Composition élémentaire (%)			Matières volatiles (%)	Pouvoir calorifique (kcal/kg)
		C	H	O + N + S		
Bois	60	50	6	44	85	4 500
Tourbe	50	57	6	37	67	5 400
Lignite	25	72	5	23	53	6 700
Houilles flambantes	5	80	5	15	35	8 100
Houilles à coke	3	83	5	12	30	8 400
Houilles grasses	2	87	5	8	23	8 700
Houilles maigres	1	91	4	5	10	8 650
Anthracite	0,5	96	2	2	5	8 400

La *tourbe* est un produit relativement jeune, conservant la texture végétale (le plus souvent la structure des mousses qui ont présidé à sa formation). Bien que l'âge des *lignites* se chiffre par des millions d'années, on y reconnaît assez facilement la structure des essences de bois de départ. Dans les charbons plus anciens cette structure ne peut être décelée que dans des cas exceptionnels. Enfin, les *anthracites* qui se sont formés de restes végétaux des temps encore plus anciens constituent une masse dense gris-noir sur laquelle les traces de texture végétale ne sont plus du tout observables.

Etant donné que malgré une mécanisation poussée l'extraction de la houille demande toujours une quantité de main-d'œuvre importante, la gazéification souterraine du charbon, dont l'idée a été proposée pour la première fois par Mendéléev (1888), acquiert une grande importance pratique. Ce procédé consiste essentiellement à produire le gaz combustible par oxydation incomplète de la houille sous terre sans la livrer à la surface du jour.

La première centrale industrielle pour la gazéification souterraine du charbon a été mise en œuvre en U.R.S.S. le 1er décembre 1937. A l'heure actuelle, la gazéification souterraine est devenue un procédé industriel complètement mis au point.

Tout en employant la houille comme combustible, on l'utilise en quantités énormes pour la production du *coke* indispensable à la métallurgie. Pour cokéfier la houille, on la chauffe fortement à l'abri de l'air. La houille libère diverses matières volatiles, et il reste dans les fours une masse frittée de coke gris-noir. Du fait de la perte préalable des corps volatils, le coke brûle sans flamme ni fumée, ce qui le rend particulièrement apte à l'élaboration des métaux à partir des minerais. Le pouvoir calorifique du coke est d'environ 8 000 kcal/kg.

Les sous-produits importants de cokeries sont le *goudron de houille* à partir duquel on obtient notamment le benzène, le toluène, l'ammoniac et le *gaz de four à coke*. Ce dernier contient en volume environ 60 % de H_2, 25 % de CH_4, 2 % d'autres hydrocarbures, 5 % de CO, 2 % de CO_2 et 5 à 6 % de N_2.

Le gaz de four à coke sert de matière première excellente pour la production industrielle de l'hydrogène. A cet effet, on soumet le mélange gazeux à un refroidissement très poussé. Tous ses constituants, à l'exception de H_2, se liquéfient, alors que l'hydrogène reste à l'état gazeux et peut être facilement séparé.

Les corps organiques les plus importants pour les phénomènes vitaux sont les *protides*. Ils sont composés, outre le carbone (50 à 55 %), d'hydrogène (6,5 à 7,5 %), d'oxygène (19 à 24 %) et d'azote (15 à 19 %), sans compter le soufre (environ 2,5 %) et certains autres éléments comme P, Fe, Cu, etc. Les formules développées des protides naturels sont dans l'immense majorité des cas encore inconnues. L'étude des produits de leur désintégration a montré que le rôle principal dans la formation des molécules protidiques revient à des combinaisons organiques dites *acides aminés* qui contiennent les groupements NH_2 et COOH. Ces corps, caractérisés par la présence simultanée de la fonction basique (due au groupement NH_2) et de la fonction acide (due au groupement COOH), sont capables de se combiner les uns aux autres en formant des particules complexes qui se rapprochent par leurs propriétés des molécules de protides les plus simples. Ainsi, bien que la synthèse artificielle des protides n'ait pas encore été réalisée (à l'exception des protides les plus simples), on a fait des progrès importants dans ce domaine.

L'acide aminé le plus simple est l'acide *amino-acétique* (dit *glycocolle* ou *glycine*) NH_2CH_2COOH. C'est un corps cristallin, incolore, très soluble dans l'eau. Les propriétés acides du glycocolle sont très faibles ($K = 2 \cdot 10^{-11}$). Les propriétés basiques de ce corps se manifestent dans son interaction avec l'eau:

$$OH_2 + NH_2CH_2COOH \rightleftarrows OH' + {}^{\bullet}HNH_2CH_2COOH$$

Elles sont prononcées encore plus faiblement que les propriétés acides ($K = 3 \cdot 10^{-12}$). La combinaison de plusieurs molécules de glycocolle entre elles avec élimination de l'eau:

$$\ldots\ldots \boxed{H}\ NHCH_2CO\ \boxed{OH + H}\ NHCH_2CO\ \boxed{OH}\ \ldots\ldots$$

peut servir de modèle simplifié du processus de formation de particules protidiques.

Les organismes végétaux, et surtout animaux, renferment dans l'ensemble bien plus d'éléments chimiques variés que les protides pris à part. Nous indiquons ci-après à titre d'exemple la composition chimique moyenne du *corps humain* (d'après V. Vernadski), ces éléments étant réunis en groupes par ordre de leur pourcentage pondéral décroissant:

I.	Plus de	10	O(65,04), C(18,25), H(10,05)
II.	»	1	N(2,65), Ca(1,4)
III.	»	0,1	P(0,8), K(0,27), Na(0,26) Cl(0,25), S(0,21)
IV.	»	0,01	Mg, Fe
V.	»	0,001	Zn, Si
VI.	»	0,0001	Al, Br, Cu, F, I, Mn
VII.	»	0.00001	As, B, Pb, Ti

Les *aliments* consommés par l'homme se composent essentiellement de protides, lipides et glucides. Ils servent à deux fins:

a) la formation ou la régénération des tissus ainsi que la régulation des échanges nutritionnels;

b) le fonctionnement normal de l'organisme et le maintien de la chaleur du corps.

Dans le premier cas ce sont les *protides* et divers corps caractérisés par leur faible teneur dans les aliments (savoir les vitamines, les sels minéraux, etc.) qui présentent un grand intérêt. La fonction de « combustibles » dans l'organisme est essentiellement dévolue aux *lipides* et *glucides*. En évaluant approximativement la chaleur apportée à l'organisme, on peut compter en moyenne que chaque gramme de protides alimentaires fournit 5 kcal, un gramme de lipides, 9 kcal et un gramme de glucides, 4 kcal.

La quantité d'énergie qui doit être apportée à l'organisme humain par les aliments dépend sensiblement du climat, du genre d'occupation, de la masse du corps humain, du sexe, de l'âge, etc. D'une façon approchée, cette quantité d'énergie se chiffre par 3 000 kcal en 24 heures. Pour assurer l'assimilation optimale des aliments par l'organisme, il est judicieux de répartir la ration quotidienne

de la façon suivante: 100 g de protides, 60 g de lipides, 500 g de glucides. Les graisses et les hydrates de carbone peuvent se remplacer mutuellement en partie sans aucun inconvénient pour l'organisme. Par contre, on ne peut remplacer une partie notable de protides par les lipides ou les glucides étant donné que leurs principaux rôles sont très différents.

Pour assurer le fonctionnement normal de l'organisme, il importe de lui fournir une quantité suffisante de sels minéraux et de vitamines. Ces dernières sont des composés organiques complexes dont les concentrations dans les différents aliments sont extrêmement variables. La carence de l'organisme en vitamines provoque les troubles métaboliques et fait apparaître des affections variées.

Ainsi qu'on le voit sur l'exemple des glucides et des protides, une particule de composé organique peut contenir simultanément deux et plus groupements caractéristiques, chacun de ceux-ci communiquant ses propriétés (généralement un peu modifiées par suite du voisinage d'autres groupes) à l'ensemble de la molécule. Cette circonstance explique l'extrême variété des composés organiques.

Leur multiplicité tient encore dans une grande mesure à la possibilité d'*enchaînements différents des atomes* dans une molécule organique. Sans parler de corps plus ou moins compliqués, même l'un des hydrocarbures les plus simples qu'est le butane C_4H_{10} peut se présenter sous deux structures différentes:

$$\underset{\text{butane normal}}{CH_3-CH_2-CH_2-CH_3} \quad \text{et} \quad \underset{\text{isobutane}}{\begin{array}{c} CH_3-CH-CH_3 \\ | \\ CH_3 \end{array}}$$

On connaît d'ailleurs deux hydrocarbures répondant à la formule brute C_4H_{10}, mais se distinguant par leurs propriétés. C'est ainsi que le butane normal bout à 0°, alors que l'isobutane a un point d'ébullition de —10°. *De tels corps caractérisés par une composition et des masses moléculaires identiques, mais présentant des dispositions différentes des atomes dans la molécule* s'appellent *isomères*, alors que le phénomène d'existence des isomères a reçu le nom d'*isomérie*.

Le nombre d'isomères possibles pour un corps de composition donnée s'établit en partant de la *théorie de la constitution chimique* élaborée par A. Boutlérov (1861). D'après cette théorie « la nature chimique d'une particule complexe dépend de la nature de ses parties constituantes élémentaires, de leur quantité et de leur composition chimique ». Il s'ensuit de là qu'à chaque corps doit correspondre une formule développée (structurale) déterminée, conforme à sa composition et à ses propriétés.

L'un des principes essentiels de la théorie de la constitution chimique est la *notion des influences mutuelles des atomes*. Cette notion prévoit que les propriétés de chaque atome entrant dans la composition d'un corps dépendent non seulement de sa nature propre,

mais encore de la nature d'autres atomes qui forment le corps considéré. Les influences sont exercées non seulement par des atomes directement liés à l'atome en question, mais encore par ceux qui ne sont pas directement liés à lui. Ainsi, dans CH_3COOH seul l'hydrogène lié à l'oxygène manifeste un caractère acide. On pourrait citer comme exemple de l'influence nettement accusée des atomes non directement liés, la variation des constantes de dissociation dans la suite des acides: CH_3COOH ($2 \cdot 10^{-5}$) — $CH_2ClCOOH$ ($1 \cdot 10^{-3}$) —$CHCl_2COOH$ ($5 \cdot 10^{-2}$) — CCl_3COOH ($1 \cdot 10^{-1}$). Comme le montrent ces résultats, la substitution du chlore à l'hydrogène dans le radical *méthyle* de l'acide acétique s'accompagne de l'accroissement rapide de l'acidité de l'hydrogène *carboxylique*.

La théorie de la constitution chimique forme la base théorique fondamentale de la chimie organique. Elle affirme notamment que pour un corps de composition donnée il peut y exister autant d'isomères qu'on peut établir théoriquement ses formules développées. Les conclusions théoriques sont entièrement corroborées par l'expérience: dans tous les cas où elles ont été soumises à la vérification, on a réussi effectivement à obtenir tous les isomères prévus. Le nombre de ces derniers augmente rapidement à mesure que croît le nombre d'atomes dans la molécule. C'est ainsi que l'hydrocarbure $C_{10}H_{22}$ peut avoir près de 75 isomères et $C_{20}H_{42}$ près de 115 000, alors que $C_{40}H_{82}$ plus de 62 milliards d'isomères.

On conçoit d'après ce qui précède l'importance énorme que présentent les *formules développées* pour la chimie organique. En effet, elles représentent des corps *déterminés*, alors que la formule brute ne donne qu'une idée d'un *groupe* plus ou moins nombreux de corps analogues par leur composition, mais différant les uns des autres par leurs propriétés. En indiquant de plus la disposition dans une molécule des différentes liaisons entre atomes, la formule développée permet de tirer des conclusions importantes sur les *propriétés* du corps considéré. C'est donc en quelque sorte un sténogramme de la caractéristique chimique du corps, bien compréhensible pour un chimiste averti.

Alors que l'établissement de la formule *générale* d'un corps quelconque se fait simplement à base de son analyse chimique et de la détermination de sa masse moléculaire (ce qui dans la plupart des cas n'offre pas de difficultés), l'établissement d'une formule *développée* (*structurale*) demande souvent un travail long et méticuleux. Il faut tenir compte alors du mode de préparation du corps considéré, de ses propriétés chimiques et physiques, etc. Considérons à titre d'exemple le plus simple les raisonnements à suivre pour l'étude d'un corps de composition C_2H_6O. La théorie de la constitution prévoit pour lui deux isomères de formules structurales indiquées plus bas:

$$\text{A)}\ CH_3-O-CH_3 \quad \text{et} \quad \text{B)}\ CH_3-CH_2-OH$$

On connaît, en effet, les deux corps de composition C_2H_6O. L'un bout à —24° et l'autre, à +78°. L'un ne réagit pas avec le sodium métallique, alors que

l'autre par interaction avec le sodium dégage de l'hydrogène à raison d'un atome seulement par chaque molécule de C_2H_6O. C'est cette dernière circonstance qui donne la clé du problème : il est évident que l'hydrogène déplacé par le sodium doit être lié dans la molécule d'une façon différente des autres. Comme un atome d'hydrogène de ce genre n'existe que dans la formule B, c'est cette dernière qui doit être attribuée à l'isomère de composition C_2H_6O réagissant avec Na. Cet isomère est l'alcool éthylique. A l'autre isomère (éther diméthylique), sur lequel le sodium n'agit pas, on doit attribuer la formule A.

La variété extraordinaire des combinaisons organiques permet de trouver parmi celles-ci des corps doués de propriétés bien différentes. D'autre part, cette même multiplicité se prête à des transitions et à des variations de propriétés les plus fines. Grâce à ces deux possibilités les composés organiques trouvent les applications les plus diverses, tout en conquérant des domaines d'applications nouveaux.

§ 3. Silicium. Le silicium, analogue le plus proche du carbone, occupe la troisième place parmi les éléments (après l'oxygène et l'hydrogène) au point de vue de l'abondance : ses atomes forment 16,7 % du nombre total d'atomes constituant l'écorce terrestre. Si le carbone peut être considéré comme l'élément essentiel indispensable à la vie, le silicium joue un rôle analogue vis-à-vis de l'écorce terrestre (solide). En effet, la masse essentielle de cette dernière se compose de divers silicates en roches qui sont des combinaisons du silicium avec l'oxygène et d'autres éléments.

Le silicium élémentaire peut être obtenu par réduction de son dioxyde SiO_2 en présence de magnésium. Cette réaction s'amorce quand on met à feu le mélange de ces corps finement pulvérisés, et se déroule d'après l'équation

$$SiO_2 + 2Mg = 2MgO + Si$$

Pour séparer le produit final de MgO et de l'excès de SiO_2, on le traite successivement par du chlorure d'hydrogène et du fluorure d'hydrogène.

En pratique, on obtient le silicium sous forme de son alliage avec le fer (*ferrosilicium*) en portant au rouge le mélange intime de SiO_2, de minerai de fer et de charbon. Le ferrosilicium est utilisé en métallurgie pour introduire le silicium dans les aciers et fontes spéciaux de nuances variées.

Les propriétés du silicium dépendent sensiblement de la taille de ses particules. Le silicium amorphe, obtenu par réduction de SiO_2, est une poudre brune. En la recristallisant à partir de certains métaux fondus (le zinc, etc.), on peut obtenir le silicium sous forme de cristaux gris, durs mais assez fragiles, de densité relative 2,4. Le silicium fond à 1 415° et bout à 2 620°.

Le silicium cristallisé est assez inerte au point de vue chimique, alors que sa variété amorphe est plus réactive. Elle réagit avec le fluor dans les conditions normales, tandis qu'avec l'oxygène, le chlore et le soufre elle entre en combinaison vers 500°. A très hautes températures le silicium est capable de se combiner également à l'azote et au carbone. Il est soluble dans de nombreux métaux fondus et forme avec quelques-uns des combinaisons (comme Mg_2Si) dites *siliciures*.

Dans les conditions ordinaires les *acides* n'agissent pas sur le silicium (excepté le mélange $HF + HNO_3$). Les *bases* le transforment en sels de l'acide silicique avec dégagement d'hydrogène:

$$Si + 2NaOH + H_2O = Na_2SiO_3 + 2H_2$$

La combinaison la plus caractéristique et la plus stable du silicium est son *dioxyde* SiO_2 dont la formation à partir des éléments s'accompagne d'un très grand dégagement de chaleur:

$$Si + O_2 = SiO_2 + 203 \text{ kcal}$$

Le dioxyde de silicium est un corps solide, incolore, fusible à 1 713°.

Le dioxyde de silicium libre (*silice* ou *anhydride silicique*) se rencontre dans la nature sous forme du minéral *quartz*, constituant essentiel du sable ordinaire. Le sable, produit de désagrégation des roches, est utilisé comme l'un des matériaux de construction les plus importants dont la consommation mondiale s'élève à environ 500 millions de tonnes par an. Le dioxyde de silicium libre forme environ 12 % en poids de toute l'écorce terrestre. Une quantité de SiO_2 beaucoup plus considérable (environ 43 % en poids de l'écorce terrestre) est chimiquement liée sous forme de diverses roches. Au total l'écorce se compose pour plus de la moitié de dioxyde de silicium.

On appelle souvent *cristal de roche* les grands cristaux transparents de quartz (densité relative 2,65) et *améthyste*, sa variété teintée en violet, etc. Parmi les variétés microcristallines (concrétionnées) de silice on classe l'*agate*, le *jaspe*, etc.

On prépare à base de SiO_2 les *briques de Dinas*, un important matériau réfractaire. On l'obtient en grillant à 1 500° du quartz broyé avec 2 à 2,5 % de chaux. La brique de Dinas ne se ramollit qu'à 1 700° environ et sert en particulier à la maçonnerie des voûtes de fours Martin.

La silice est pratiquement insoluble dans l'eau. Elle n'est pas attaquée par les acides, à l'exception de HF:

$$SiO_2 + 4HF = SiF_4 + 2H_2O$$

Les bases transforment lentement SiO_2 en un corps soluble en formant des sels de l'acide silicique (les *silicates*) comme dans la réaction

$$SiO_2 + 2NaON = Na_2SiO_3 + H_2O$$

Pratiquement, on obtient les sels de l'acide silicique en faisant *fondre* SiO_2 avec les carbonates correspondants qui libèrent CO_2 à haute température :

$$SiO_2 + Na_2CO_3 = Na_2SiO_3 + CO_2$$

Ainsi, la réaction se ramène au déplacement de l'acide carbonique par l'acide silicique.

Les silicates sont en général incolores, réfractaires et presque insolubles dans l'eau. Parmi les rares silicates solubles on range Na_2SiO_3. Dans la pratique on appelle souvent ce sel *verre soluble.*

La fabrication du silicate de sodium a acquis une grande extension. Son volume annuel se chiffre par centaines de milliers de tonnes étant donné que le verre soluble est utilisé pour consolider les terrains dans la construction et trouve des applications dans des industries variées. Les solutions de silicate de sodium doivent être emmagasinées dans des récipients bouchés au caoutchouc (les bouchons de verre ou de liège collant fortement aux goulots).

L'acide silicique étant très faible, les solutions aqueuses de verre soluble donnent par hydrolyse une réaction fortement alcaline, tandis que les silicates des bases faibles sont presque entièrement hydrolysés en solution. Pour la même raison, l'acide silicique est déplacé des solutions de ses sels par de nombreux autres acides, notamment par l'acide carbonique.

En solution l'acide carbonique déplace l'acide silicique à partir de ses sels, mais *à chaud* (ainsi qu'on l'a déjà indiqué) on observe le déplacement inverse. La première de ces réactions est due au degré de dissociation plus faible de l'acide silicique, alors que la deuxième s'explique par la volatilité plus faible de cet acide à chaud. Etant donné que l'ordre de classement des acides suivant leur volatilité peut différer sensiblement de leur ordre de classement suivant leur force, les sens des réactions de déplacement en solution (d'une part) et par chauffage au rouge (de l'autre) peuvent être très différents aussi, ce que l'on peut voir notamment d'après le schéma ci-après :

déplacement en solution

$$\xrightarrow{\hspace{5cm}}$$

$HCl \quad H_2SO_4 \quad H_3PO_4 \quad H_2SiO_3$

$$\xleftarrow{\hspace{5cm}}$$

déplacement par chauffage

L'*acide silicique* libre est pratiquement insoluble dans l'eau (sous forme de solution vraie). Il forme toutefois facilement des solutions colloïdales et, pour cette raison, ne se dépose qu'en partie. Le précipité a la forme d'un gel incolore, sa composition ne répondant pas à la formule simple H_2SiO_3 (acide *méta*silicique) ou H_4SiO_4 (*ortho*silicique), mais à une formule imprécise, plus générale

$xSiO_2 \cdot yH_2O$, x et y prenant des valeurs suivant les conditions de précipitation. Quand $x > 1$, on obtient divers acides *polysiliciques* dont on peut considérer comme dérivés (au point de vue de la composition chimique) un grand nombre de minéraux.

La partie dissoute de l'acide silicique est très faiblement dissociée ($K_1 = 3 \cdot 10^{-10}$, $K_2 = 2 \cdot 10^{-12}$). Les variétés naturelles de silice hydratée avec $x \gg y$ se rencontrent sous forme de roches: le *silex*, l'*opale*, la *gaize* (farine fossile), la *diatomite* ou le *kieselguhr* (*terre à infusoires*), variété formée de carapaces de diatomées (protozoaires marins fossiles). La formation des combinaisons *peroxydées* n'est pas caractéristique du silicium, et les dérivés des peracides de cet élément n'ont pas été obtenus.

Les sels des acides siliciques sont connus pour les formes hydratées correspondant aux valeurs les plus variées de x et de y. Les silicates *simples* sont les produits de substitution complète ou partielle dans ces acides des métaux à l'hydrogène. On peut considérer à titre d'exemple le minéral *amiante* $Mg_3H_4Si_2O_9$ ou $3MgO \cdot 2H_2O \times \times 2SiO_2$.

Les silicates *complexes* sont beaucoup plus répandus dans la nature. Au point de vue de leur composition chimique, ils dérivent essentiellement des acides de formule générale $xE_2O_3 \cdot ySiO_2 \cdot zH_2O$. Les combinaisons les plus importantes de ce type sont les *aluminosilicates* (E = Al), et, en particulier, ceux qui se classent dans le groupe des *feldspaths*. Ces derniers constituent en poids plus de la moitié de la croûte terrestre. Les minéraux

orthoclase	$K_2Al_2Si_6O_{16}$	ou	$K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$
albite	$Na_2Al_2Si_6O_{16}$	»	$Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$
anorthite	$CaAl_2Si_2O_8$	»	$CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$

peuvent être considérés comme leurs principaux représentants.

La structure spatiale de plusieurs silicates a été étudiée aux rayons X. On a trouvé que leurs structures peuvent être classées en un petit nombre de types qui se distinguent entre eux par le caractère de combinaisons des ions tétraédriques SiO_4^{4-}.

A certains de ces types répondent les anions silicates *les plus simples*. On note (fig. 137) tout d'abord les cas où les nœuds du réseau tridimensionnel sont occupés par des ions individuels SiO_4^{4-}. Le deuxième type est caractérisé par présence aux nœuds des ions $Si_2O_7^{6-}$ (ceux-ci formés par deux tétraèdres SiO_4^{4-} accolés par le sommet), le troisième, par présence aux nœuds du réseau d'ions cycliques $Si_3O_9^{6-}$ (formés par trois tétraèdres SiO_4^{4-} avec deux sommets en commun pour chacun d'eux).

Les autres types de structures silicatées peuvent être appelés *structures de groupes*. Elles se composent d'un nombre théorique-

ment infini de tétraèdres SiO_4^{4-}. De telles combinaisons (fig. 138) peuvent avoir le caractère d'une chaîne simple (*A*), d'une chaîne double (*B*) ou d'un réseau plan (*C*). Enfin, il existe des types qui ont une *structure tridimensionnelle*. Dans tous les réseaux de ce genre une partie des ions Si^{4+} peuvent être remplacés par des ions Al^{3+}, etc., une partie des ions O^{2-} par des ions OH^-, etc. D'autre part, une fraction des ions constituant un silicate (K^+, Na^+, etc.) peuvent se disposer entre les chaînes ou les plans ainsi que dans les interstices de la structure tridimensionnelle.

Sous l'action de différents agents, principalement de l'acide carbonique et de l'eau, les silicates naturels, les aluminosilicates,

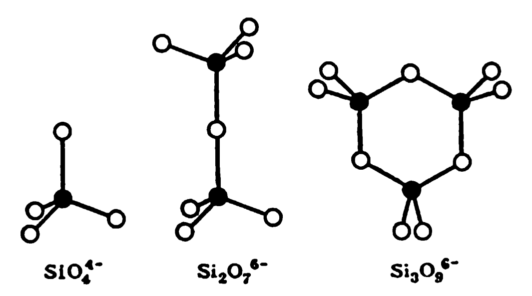


Fig. 137. Anions silicates les plus simples

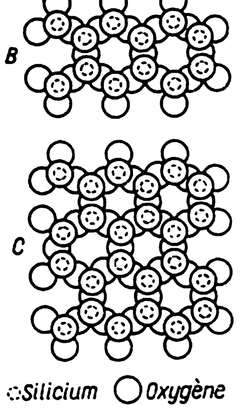


Fig. 138. Schéma de structures silicatées de groupes

etc., se désintègrent graduellement (*sont soumis à l'érosion*), les produits solubles étant entraînés par les eaux dans les océans, tandis que les produits insolubles se déposent en partie sur place ou dans les lits de fleuves et, parfois, sont emportés dans les mers. Les principaux produits insolubles de la désintégration des aluminosilicates, les plus répandus dans la nature, sont la *silice* SiO_2 qui se dépose sous forme de *sable* et le *kaolin* ($H_4Al_2Si_2O_9$ ou $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$), élément base des *argiles* ordinaires (colorées en brun par les oxydes de fer), qui forme à l'état plus pur des gisements d'argile blanche. Le processus de formation des argiles lors de la désintégration des aluminosilicates peut être représenté de la façon suivante :

$$\underset{\text{orthoclase}}{K_2Al_2Si_6O_{16}} + CO_2 + 2H_2O = K_2CO_3 + \underset{\text{kaolin}}{H_4Al_2Si_2O_9} + \underset{\text{silice}}{4SiO_2}$$

Le sable et l'argile forment la base minérale de tous les sols. Le caractère de ces derniers est fonction de la température et de l'humidité de la zone considérée (fig. 139).

Parmi les silicates préparés *artificiellement* et insolubles dans l'eau, les plus importants sont les *verres* connus depuis la plus haute Antiquité. La composition des verres usuels s'exprime par la formule $Na_2CaSi_6O_{14}$ ou $Na_2O \cdot CaO \cdot 6SiO_2$. Les verres à vitres ordinaires ont une composition assez proche de cette formule. En modifiant convenablement les rapports entre les constituants de base, on arrive à préparer divers types de verres pour des usages spéciaux.

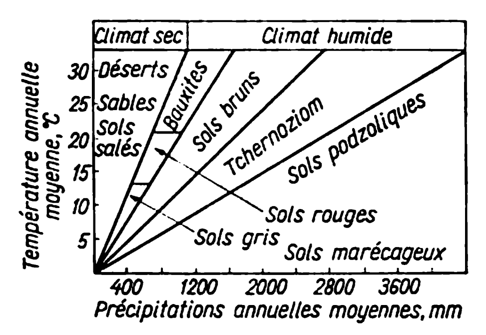


Fig. 139. Schéma de la formation des sols

Les produits de départ pour la fabrication des verres sont le carbonate de sodium, le calcaire et le sable. Le processus de formation des verres ordinaires peut être représenté par l'équation

$$Na_2CO_3 + CaCO_3 + 6SiO_2 = 2CO_2 \uparrow + Na_2O \cdot CaO \cdot 6SiO_2$$

On chauffe le mélange des matières premières à 1 400° environ, et l'on maintient la masse fondue à cette température jusqu'à élimination complète des gaz, après quoi on la soumet aux transformations ultérieures.

Dans l'élaboration du verre on remplace souvent le carbonate de sodium par un mélange moins onéreux de sulfate de sodium et de charbon. Dans ce cas, la réaction est la suivante:

$$Na_2SO_4 + C + CaCO_3 + 6SiO_2 = Na_2O \cdot CaO \cdot 6SiO_2 + CO \uparrow + SO_2 \uparrow + CO_2 \uparrow$$

Les études aux rayons X ont montré que l'état vitreux de la matière (tout comme l'état liquide) se distingue de l'état cristallin par une juxtaposition incomplètement ordonnée des divers éléments du réseau tridimensionnel. La fig. 140 représente les schémas des structures de Al_2O_3 à l'état cristallin (*A*) et à l'état vitreux (*B*). Les hexagones caractéristiques du réseau cristallin de Al_2O_3 sont déformés à son état vitreux, toutefois la disposition générale des particules est analogue à celle qui a lieu dans le cristal.

Le schéma de la structure d'un verre à base de Na_2SiO_3 (fig. 141) donne une idée de la distribution des ions métalliques dans ce réseau: ces ions, sans présenter une suite bien déterminée, viennent occuper les vides du réseau silicaté. Etant donné que ce réseau ne présente pas de périodicité des motifs structuraux, ses différentes liaisons sont caractérisées par des énergies inégales. Pour

cette raison, les verres, à l'opposé d'un cristal, ne possèdent pas de point de fusion bien déterminé, mais se ramollissent graduellement au cours du chauffage.

La fabrication de la *silice fondue* ou de *verre de silice* a commencé assez récemment. Au point de vue de sa composition chimique ce corps est de la silice presque pure (SiO_2). Son avantage essentiel sur le verre usuel tient au fait que son coefficient de dilatation thermique est environ 15 fois plus faible. Grâce à cette propriété la verrerie en silice fondue supporte sans éclater des variations très brusques de température: on peut, notamment, la porter au rouge et après la plonger immédiatement dans l'eau. D'autre part, le verre de silice n'absorbe pratiquement pas les rayons ultraviolets qui sont par contre fortement absorbés par les verres usuels. Un défaut sérieux du verre de silice est sa fragilité accrue par comparaison avec le verre ordinaire.

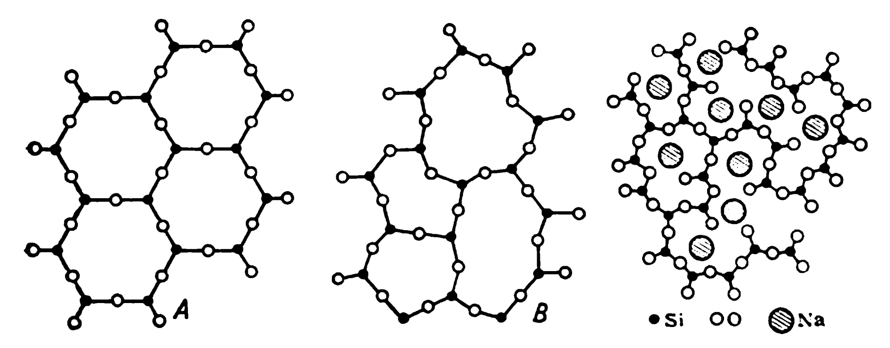


Fig. 140. Schémas des structures de Al_2O_3 à l'état cristallin et à état vitreux

Fig. 141. Structure d'un verre à base de Na_2SiO_3 (schéma)

Bien que les verres dans leur ensemble soient pratiquement insolubles, l'eau les décompose partiellement *en surface* en lixiviant surtout le sodium. Certains acides, à l'exception du fluorure d'hydrogène, agissent de la même façon que l'eau, et les verres qui ont subi pendant un certain temps le contact avec l'eau ou les acides ne sont pratiquement plus attaqués par eux. Par contre, étant donné la prédominance de SiO_2 parmi les constituants des verres, l'action exercée sur eux par les bases a un caractère permanent. Pour cette raison, les liquides alcalins emmagasinés dans des récipients de verre contiennent généralement des silicates solubles comme impuretés.

Les dérivés *halogénés* du silicium (formule générale $SiHal_4$) peuvent être obtenus par synthèse directe:

$$Si + 2Hal_2 = SiHal_4$$

Tous les halogénures $SiHal_4$ sont incolores. Dans les conditions normales SiF_4 est gazeux, $SiCl_4$ et $SiBr_4$, liquides, SiI_4, solide.

Parmi les propriétés chimiques des halogénures de silicium la plus caractéristique est leur réaction énergique avec l'eau :

$$SiHal_4 + 2H_2O \rightleftarrows SiO_2 + 4HHal$$

Dans les cas de Cl, Br et I l'équilibre est déplacé à droite, alors que dans le cas de F la réaction est réversible. Etant donné que l'hydrolyse s'accompagne de la formation des particules solides de SiO_2 (plus précisément de $xSiO_2 \cdot yH_2O$), les vapeurs des halogénures de silicium fument à l'air humide.

On indique ci-après quelques constantes des halogénures de silicium :

Corps	SiF_4	$SiCl_4$	$SiBr_4$	SiI_4
Point de fusion (°C)	—77 (pression)	—68	+5	+124
Point d'ébullition (°C)	—90 (sublimation)	+57	+155	+290

On obtient des quantités considérables de SiF_4 comme sous-produit de la fabrication des superphosphates. Le fluorure de silicium est extrêmement toxique.

La réaction de SiF_4 avec HF forme l'*acide fluosilicique* complexe :

$$2HF + SiF_4 = H_2[SiF_6]$$

Cette réaction est notablement réversible en phase vapeur, mais en solution aqueuse son équilibre est déplacé à droite. Les autres halogènes ne forment pas d'acides complexes analogues, de formule H_2SiHal_6.

L'acide fluosilicique H_2SiF_6 libre est un diacide fort. La plupart de ses sels (les *fluosilicates*) sont incolores et solubles dans l'eau.

Etant donné la formation de H_2SiF_6, le schéma de l'hydrolyse de SiF_4 est plus exactement exprimé par l'équation

$$3SiF_4 + 2H_2O = 2H_2SiF_6 + SiO_2$$

C'est de cette façon que l'on prépare généralement l'acide fluosilicique.

L'acide fluosilicique libre est utilisé en brasserie (comme désinfectant). Les fluosilicates de Na et Ba, corps peu solubles, servent d'insecticides. Les fluosilicates solubles de Mg, Zn et Al trouvent des applications dans le génie civil sous le nom commercial de *fluates* pour durcir et imperméabiliser les surfaces cimentées.

Le *sulfure de silicium* SiS_2 blanc se forme par fusion du silicium amorphe avec le soufre. Il se décompose lentement par l'eau en SiO_2 et en H_2S.

Le silicium ne se combine à l'azote qu'au-dessus de 1 300°. Le *nitrure de silicium* Si_3N_4 obtenu est une poudre blanche. Quand on le met en présence de l'eau bouillante, il s'hydrolyse lentement jusqu'à l'état de SiO_2 et NH_3.

En chauffant le mélange de SiO_2 et de charbon au four électrique vers 2 000°, on obtient le *carbure de silicium* SiC, appelé *carborundum*. Cette réaction est la suivante:

$$SiO_2 + 3C = 2CO + SiC$$

Le carborundum pur se présente sous forme de cristaux transparents, tandis que le produit technique est coloré en teintes foncées par des impuretés. Parmi toutes les propriétés du carborundum c'est sa dureté qui est la plus intéressante au point de vue pratique: elle n'est inférieure qu'à la dureté du diamant. Pour cette raison, le carborundum est très largement utilisé dans l'usinage des matières dures. Il sert notamment à la fabrication des outils abrasifs.

Le carborundum a une conductivité électrique assez élevée et s'emploie dans la fabrication des fours électriques. On utilise plus souvent à cet effet la *silite* que l'on obtient en chauffant à 1 500° (dans une atmosphère de CO ou de N_2) un mélange intime de carborundum, de silicium et de glycérol. La silite est caractérisée par sa haute résistance mécanique, sa stabilité chimique et sa bonne conductivité électrique (qui augmente avec la température).

Les combinaisons *hydrogénés* du silicium (les *silanes*) s'obtiennent sous forme de mélanges (contenant encore de l'hydrogène) par action de HCl dilué sur le siliciure de magnésium Mg_2Si. Au point de vue de leur composition et des formules développées. les silanes (SiH_4, Si_2H_6, etc., jusqu'au dernier terme connu qui est Si_6H_{14}) sont analogues aux hydrocarbures de la série du méthane. On observe également une grande analogie au point de vue des propriétés physiques. Par contre, leur caractéristique chimique est fort différente: à l'opposé des hydrocarbures très inertes, les silanes sont doués d'une très grande réactivité. Ils s'enflamment facilement à l'air et brûlent avec un grand dégagement de chaleur en donnant SiO_2 et l'eau:

$$SiH_4 + 2O_2 = SiO_2 + 2H_2O + 308 \text{ kcal}$$

A mesure que le nombre d'atomes de silicium dans la molécule de silanes augmente, la stabilité de ces corps décroît rapidement. Les constantes des premiers termes de la série sont indiquées ci-après:

Corps	SiH_4	Si_2H_6	Si_3H_8	Si_4H_{10}
Point de fusion (°C) . .	−185	−129	−117	−91
Point d'ébullition (°C)	−112	−14	+53	+107

Tous les silanes sont incolores, d'une odeur caractéristique, très toxiques. Ils se décomposent lentement par l'eau avec dégagement

d'hydrogène :

$$SiH_4 + 4H_2O = 4H_2 + Si(OH)_4$$

On connaît un grand nombre de combinaisons *organosiliciques* variées qui rappellent par beaucoup de propriétés les dérivés correspondants du carbone. En général, elles sont stables à l'air et insolubles dans l'eau. La synthèse des dérivés macromoléculaires de ce type a permis de mettre sur pied leur vaste utilisation pratique pour la fabrication des vernis et des résines ayant une haute tenue à la chaleur et plusieurs autres propriétés importantes.

§ 4. **Colloïdes.** L'acide silicique qui vient d'être considéré au paragraphe précédent se classe parmi les corps caractérisés par leur tendance à former des solutions colloïdales. Aussi, quand on déplace l'acide silicique de ses sels, ne se dépose-t-il généralement qu'une partie de l'hydrate de silice obtenu. En faisant varier convenablement les concentrations des solutions, on peut s'arranger pour qu'aucun dépôt ne se forme et que tout l'acide silicique demeure à l'état de solution colloïdale.

Ainsi qu'on l'a noté plus haut (V, § 1), suivant les dimensions des particules dispersées les solutions colloïdales se placent entre les suspensions et les solutions moléculaires. On déduit d'une façon approchée que l'état colloïdal est caractérisé par les dimensions des particules de substances comprises entre 1 et 100 mμ. Si on les examinait avec un grossissement d'un million de fois, on verrait les molécules sous forme de points, les particules des suspensions fines apparaîtraient avec les dimensions d'une grosse pomme, tandis que tout le domaine intermédiaire représenterait les différents degrés de division de la matière à l'état colloïdal.

Un système dispersé à particules à échelle colloïdale distribuées au sein d'un certain milieu s'appelle *sol* ou dispersion colloïdale. Au point de vue pratique, parmi les différents sols ce sont les *hydrosols*, c'est-à-dire les systèmes colloïdaux où le milieu dispersant est l'eau, qui sont les plus importants.

Tout comme les molécules d'une solution vraie, les particules colloïdales de sols sont animées continuellement du *mouvement* désordonné dit *brownien*. Bien que l'intensité de ce dernier diminue rapidement à mesure que s'accroissent les dimensions des particules, dans le cas des dispersions colloïdales cette intensité est encore suffisante pour s'opposer aux effets de la gravitation. Pour cette raison, les particules colloïdales ne se séparent pas spontanément du milieu dispersant. Par contre, une telle séparation sous l'action de la pesanteur caractérise les particules plus grosses des suspensions, ce qui distingue ces dernières des dispersions colloïdales.

Les dispersions colloïdales peuvent se différencier, dans la plupart des cas, des solutions moléculaires par leurs propriétés *optiques*.

Si l'on fait traverser un gobelet contenant une solution colloïdale par un faisceau de lumière intense, les phénomènes de diffusion par les particules colloïdales donnent naissance à un cône clair, bien visible dans un local obscurci. Tout au contraire, une solution vraie placée dans les mêmes conditions semblera « optiquement vide », étant donné que les particules à échelle moléculaire qu'elle contient ne diffusent pas la lumière de façon notable. La diffusion de la lumière provoque également l'*opalescence* fréquemment observée dans les solutions colloïdales qui explique leur aspect trouble par réflexion.

Parallèlement aux distinctions entre les propriétés optiques, on observe d'importantes différences entre de nombreuses autres propriétés des solutions colloïdales et des solutions moléculaires. Les particules colloïdales ayant des dimensions bien plus considérables que celles des molécules isolées, il s'ensuit qu'à concentration totale identique du corps dispersé, le *nombre* de particules par unité de volume est beaucoup moindre. Pour cette raison, les modifications des propriétés des solutions (phénomènes osmotiques, abaissement de la température de congélation, etc.), étant fonction du nombre de particules dissoutes, ne se manifestent qu'à un degré infime dans le cas des solutions colloïdales.

Une particularité importante de l'état colloïdal de la matière, liée directement aux faibles dimensions des particules, est le développement extraordinaire de leur *aire* totale. Si l'on considère un cube de 1 cm d'arête, son volume sera de 1 cm^3, alors que l'aire totale sera de 6 cm^2. Si l'on divise ce cube en cubes de plus petites dimensions, le volume global de ces derniers restera le même, tandis que leur aire totale augmentera très rapidement (voir le tableau ci-après).

Longueur de l'arête du cube	Nombre de cubes par cm^3	Aire totale
1 cm	1	6 cm^2
1 mm	10^3	60
100 μ	10^6	600
10 μ	10^9	6 000
1 μ	10^{12}	6 m^2
100 mμ	10^{15}	60
10 mμ	10^{18}	600
1 mμ	10^{21}	6 000

Dans le domaine des dimensions correspondant aux particules colloïdales (100 mμ-1 mμ), le *degré de dispersion* de la matière,

c'est-à-dire le rapport de l'aire au volume, est énorme. Il s'ensuit que les colloïdes sont surtout caractérisés par tous les phénomènes interfaciaux, c'est-à-dire se déroulant à l'interface de deux phases, en particulier par celui de l'adsorption.

Le diamètre des pores du papier-filtre ordinaire étant de 10 000 à 3 000 mμ, ce papier est aisément traversé non seulement par les particules de toutes les solutions colloïdales, mais encore par les particules de suspensions fines. Il en est de même pour les filtres de papier « durci » à pores jusqu'à 1 000 mμ de diamètre. Les filtres de verre ont habituellement des pores de 100 000 à 10 000 mμ de diamètre, alors que les filtres spéciaux de porcelaine et de terre cuite ont des pores jusqu'à 100 mμ. Ces derniers retiennent entièrement les suspensions, mais laissent encore passer les particules colloïdales. Ces particules peuvent être retenues par les pellicules de certains corps (notamment de collodion) qui servent à fabriquer des *ultrafiltres*. Les ultrafiltres les plus fins ont des pores jusqu'à 1 mμ de diamètre. Ils retiennent non seulement toutes les particules colloïdales, mais encore certaines molécules, particulièrement volumineuses, des solutions vraies.

Etant donné que par leurs dimensions les particules colloïdales tiennent le milieu entre les particules de suspensions et les molécules, on peut obtenir un corps à l'état colloïdal en prenant deux points de départ : en broyant des particules plus grosses ou, au contraire, en formant des ensembles de molécules isolées. La première méthode d'obtention des colloïdes s'appelle *procédé par dispersion* et la seconde *procédé par condensation*.

Le procédé par dispersion le plus simple est le broyage mécanique de la matière de départ. C'est ainsi qu'en se servant de broyeurs spéciaux pour colloïdes, on peut obtenir des particules jusqu'à 10 mμ de diamètre.

On emploie plus fréquemment les procédés par condensation basés sur diverses réactions chimiques qui mènent à la formation de corps presque insolubles dans le milieu dispersant choisi. En réglant les conditions opératoires, on peut isoler ces corps sous forme de particules colloïdales de dimensions appropriées.

Par leur comportement vis-à-vis de la phase liquide au sein de laquelle elles sont dispersées, les particules se divisent en *deux* grands groupes. Les particules de l'un adsorbent à leur surface les molécules du dispersant et forment avec elles des enveloppes de solvatation plus ou moins stables. Les colloïdes de ce genre se nomment *lyophiles* (*hydrophiles* dans le cas particulier de l'eau). Chaque micelle d'un colloïde lyophile est entourée d'une enveloppe liquide. Cette dernière ne se désintègre pas à fond même si les particules viennent s'agglutiner entre elles. Il s'ensuit que lors de la formation de particules de plus grandes dimensions, elles incluent aussi la phase liquide.

Les particules de l'autre groupe n'adsorbent pas de molécules de la phase liquide. De tels colloïdes s'appellent *lyophobes* (*hydrophobes*

dans le cas particulier de l'eau). Dans leurs sols les particules isolées ne sont pas entourées d'une enveloppe liquide. Cette dernière n'entre pas dans la composition de particules complexes à plus grandes dimensions. On pourrait citer comme exemple de colloïde hydrophobe le sulfure d'arsenic et de colloïdes hydrophiles l'acide silicique et l'oxyde de fer.

Outre le dispersant les particules peuvent adsorber d'autres molécules qui y sont présentes et (circonstance particulièrement importante) des *ions*. Dans ce dernier cas les particules deviennent électriquement chargées. Etant donné que les propriétés superficielles des particules colloïdales identiques sont les mêmes, toutes ces particules se chargent d'électricité *de même signe*: celles qui adsorbent de préférence les cations reçoivent des charges positives (colloïdes *positifs*), alors que celles qui adsorbent essentiellement les anions se chargent d'électricité négative (colloïdes *négatifs*). Parmi les colloïdes positifs, dans les conditions de préparation normales, on classe les hydrosols des oxydes métalliques et parmi les colloïdes négatifs ceux des sulfures et de l'acide silicique.

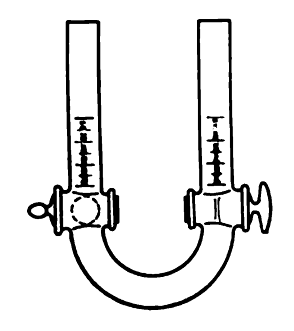


Fig. 142. Appareil à électrophorèse

Le signe de la charge des particules dispersées peut être déterminé expérimentalement, étant donné que sous l'action du courant électrique continu les dispersions positives se déplacent vers le pôle négatif, alors que les dispersions négatives vont vers le pôle positif. En étudiant ce phénomène (qui a reçu le nom d'*électrophorèse*), on introduit l'hydrosol à la partie inférieure d'un tube en U, muni de robinets (fig. 142). On ferme ensuite les deux robinets, on rince la partie supérieure de l'appareil, puis on la remplit d'eau et plonge dans cette dernière les électrodes. Après l'ouverture des deux robinets et la mise en circuit du courant continu, le tube devient le siège de l'électrophorèse. Il est facile d'observer un déplacement des particules colloïdales d'un pôle à l'autre, surtout dans le cas des sols colorés, en notant d'une façon directe les variations des niveaux de la couche colorée de liquide dans les deux branches du tube.

L'électrophorèse trouve plusieurs applications techniques. C'est ainsi que dans la fabrication de la porcelaine elle sert à libérer l'argile des impuretés comme les oxydes de fer. Le procédé repose sur le fait que les particules d'argile agitées dans l'eau se chargent négativement, alors que celles d'oxydes de fer reçoivent des charges positives. Quand on fait passer le courant électrique à travers la suspension, l'argile très pure vient se rassembler à l'anode.

Il découle de ce qui précède qu'une particule colloïdale peut être constituée non seulement par le corps dont elle dérive directement, mais encore par des molécules de la phase liquide étroitement liées à elle, ainsi que par des ions adsorbés. En outre, dans le milieu dispersant il doit inévitablement se trouver des ions de signe contraire. La particule colloïdale considérée dans l'ensemble avec *tous ses compléments* s'appelle *micelle*, alors que la partie de cette dernière qui ne contient que les molécules et les ions *directement* liés à la particule colloïdale se nomme *granule*.

C'est ainsi que l'hydrosol de l'oxyde de fer obtenu par hydrolyse de $FeCl_3$ contient (outre Fe_2O_3) l'eau, les ions $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ adsorbés par la particule colloïdale et les ions Cl' qui l'entourent dans la phase liquide. La formule générale d'une micelle de cet hydrosol est $xFe_2O_3 \cdot yH_2O \cdot zFe^{\cdot\cdot\cdot} + 3zCl'$, tandis que celle du granule sera $xFe_2O_3 \cdot yH_2O \cdot zFe^{\cdot\cdot\cdot}$. De la même manière la formule générale d'une micelle du sol hydrophobe de As_2S_3 se présente sous forme $xAs_2S_3 \cdot zSH' + zH^{\cdot}$, alors que celle du granule sera $xAs_2S_3 \cdot zSH'$. Schématiquement, on représente souvent les faits énoncés de la manière suivante:

$$\boxed{\begin{matrix} Fe_2O_3 \\ H_2O \end{matrix}}\; Fe^{\cdot\cdot\cdot} + 3Cl' \quad \text{et} \quad \boxed{As_2S_3}\; SH' + H^{\cdot}$$

Pareilles formules schématiques de micelles et de granules n'expriment leurs compositions qu'à titre *qualitatif*. Elles en indiquent les constituants, mais ne donnent pas l'idée de leurs quantités relatives.

Bien qu'entre les particules de chaque sol il existe une attraction mutuelle obéissant à la loi de la gravitation universelle, les forces dues à ce phénomène restent extrêmement faibles. L'interaction des couches superficielles des particules (fig. 94) a une importance beaucoup plus considérable. Toutefois, elle ne peut se manifester d'une façon notable que dans le cas d'un contact très intime provoqué par des *chocs* des particules d'un sol animées d'un mouvement désordonné.

Les forces d'attraction entraînent la *coagulation* du sol, c'est-à-dire la coalescence des particules avec formation d'amas plus complexes. Après avoir atteint une certaine grosseur, les particules deviennent incapables de se maintenir en suspension et se séparent du milieu dispersant. On assiste alors à la *sédimentation* (rupture) de la dispersion. On peut déduire que la coagulation est un phénomène de croissance des particules d'un sol, tandis que la sédimentation en est la conséquence. Cependant, on entend parfois par coagulation l'ensemble de ces deux phénomènes.

Un facteur primordial qui s'oppose à la coagulation est le fait que les particules colloïdales possèdent des charges électriques.

Ces charges étant de même signe, les particules qui se meuvent à la rencontre l'une de l'autre ne peuvent se rapprocher que très rarement à des distances suffisamment petites pour faire naître des forces d'attraction mutuelle assez efficaces. Il en résulte qu'un sol contenant des particules colloïdales fortement chargées ne donne pas lieu à une coagulation notable même pendant des périodes très prolongées, ce qui signifie qu'il est extrêmement stable.

Il est évident que si l'on prive les particules colloïdales de leur charge électrique (ne fût-ce que partiellement), on abaissera la stabilité des sols et on contribuera à leur coagulation. Pareille décharge dans le cas des hydrosols peut être obtenue de la façon la plus simple par addition d'un électrolyte à la dispersion. Bien que dans ce cas on introduise des quantités égales de charges positives et négatives, dans l'atmosphère ionique environnant immédiatement une particule colloïdale on constate toujours une certaine prédominance d'ions de charge opposée qui sont adsorbés d'une façon privilégiée par la particule. Etant donné que l'introduction d'un électrolyte augmente sensiblement la concentration totale des ions en solution, les conditions de leur adsorption deviennent extrêmement favorables, et la charge initiale des particules est rapidement neutralisée, ce qui provoque la coagulation du sol. Le phénomène naturel de la coagulation par les électrolytes se réalise à une grande échelle aux embouchures de fleuves où les colloïdes et les suspensions sont précipités sous l'action des sels de l'eau de mer.

Dans le cas des colloïdes hydrophobes, la coagulation par les électrolytes intervient assez facilement, et pour obtenir la sédimentation, il suffit de concentrations relativement faibles des ions. Par contre, la coagulation des colloïdes hydrophiles, dont les particules sont couvertes d'une couche de molécules d'eau adsorbées, va beaucoup plus difficilement et leur rupture n'intervient parfois qu'à des concentrations très élevées de l'électrolyte.

Les *coagulums* des colloïdes présentent des structures différentes. Les colloïdes lyophobes en précipitant n'entraînent pas la phase liquide et se déposent sous forme de poudres fines ou de grumeaux. Par contre, les colloïdes lyophiles entraînent des quantités plus ou moins importantes de phase liquide, ce qui confère à leurs coagulums un caractère *gélatineux*. Les sols de certains colloïdes lyophiles (de la gélatine par exemple) peuvent même se prendre en *masse gélatineuse* (gelées, etc.). Pareils coagulums contenant la phase liquide entraînée s'appellent *gels* (ou *hydrogels* dans le cas particulier de l'eau).

D'après le comportement des coagulums vis-à-vis de l'eau (ou d'une autre phase liquide), on divise les colloïdes en *réversibles* et *irréversibles*. Les coagulums des premiers au contact de l'eau pure peuvent s'y redissoudre spontanément avec formation d'un sol. C'est ainsi que se conduit la gomme arabique. Par contre,

les coagulums des seconds ne repassent pas spontanément, par simple contact, dans la phase liquide. On peut citer comme exemples de colloïdes irréversibles l'acide silicique, l'oxyde de fer, As_2S_3, etc.

Bien que par simple contact des coagulums de colloïdes irréversibles avec l'*eau pure* il ne se forme pas de sols, on peut parfois obtenir ces derniers en ajoutant à l'eau une quantité infime d'un électrolyte quelconque. Les ions de ce dernier, en s'adsorbant sur les particules du coagulum, les chargent d'électricité de même signe. De ce fait, les particules se repoussent mutuellement et se distribuent au sein de la phase liquide. Le processus de formation d'un sol sous l'action de très faibles concentrations d'électrolytes sur les coagulums de colloïdes irréversibles porte le nom de ***peptisation***. Cette dernière constitue l'un des procédés par dispersion les plus importants pour la préparation des sols.

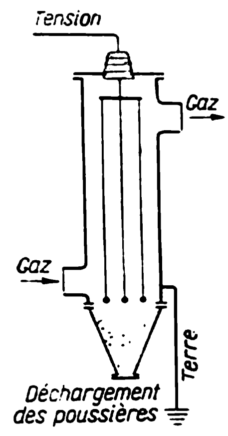


Fig. 143. Electrofiltre (vue schématique)

Outre les hydrosols considérés plus haut, on attache une importance pratique toujours croissante aux dispersions dans les phases gazeuses, formées par des particules solides (*fumées*) ou par des gouttelettes de liquides (*brouillards, brumes*). Si le milieu dispersant est l'air, les systèmes de ce genre s'appellent *aérosols*. On peut citer comme exemple d'aérosol la fumée de tabac (à diamètre moyen de particules de 0,25 μ).

Dans un champ électrique haute tension les particules d'aérosols subissent l'électrophorèse. Au contact des électrodes elles perdent leur charge et se déposent. L'électrophorèse des aérosols trouve plusieurs applications pratiques de tout premier ordre pour l'épuration des gaz des particules solides et liquides en suspension. Dans certains cas pareille purification s'avère indispensable pour mener à bien des procédés industriels (l'épuration de SO_2 dans le procédé de contact pour la fabrication de H_2SO_4, etc.). Dans d'autres cas, cette épuration sert à récupérer divers produits de valeur entraînés sous forme de poussière par les gaz résiduaires. Enfin, l'électrophorèse des aérosols présente une importance énorme au point de vue hygiénique permettant de débarrasser les gaz résiduaires des déchets toxiques.

Le schéma d'un électrofiltre adapté au dépoussiérage des gaz résiduaires est indiqué fig. 143. Sa partie essentielle est un cylindre métallique par l'axe duquel passent des fils métalliques isolés des parois et tendus par des charges. Ces fils communiquent avec le pôle négatif d'une source de courant continu. On crée ainsi entre les fils et les parois mises à la terre du cylindre une différence de potentiel de l'ordre de 100 000 volts. Dans ce cas un courant d'électrons est émis constamment par les fils et communique des charges négatives aux poussières suspendues dans les gaz. Les particules chargées se meuvent rapidement vers les parois du cylindre en leur cédant leur charge, après quoi elles tombent dans la chambre inférieure de l'appareil. Les poussières sont évacuées périodiquement.

Outre les électrofiltres tubulaires, analogues à celui qui vient d'être décrit, on emploie également des électrofiltres à toile métallique. On utilise alors comme électrodes mises à la terre des toiles métalliques planes entre lesquelles sont tendus des fils sous tension.

Le développement rapide de la chimie des colloïdes s'explique par l'importance primordiale, pour les besoins de l'homme, des phénomènes qu'elle étudie. Des problèmes, semblerait-il, aussi différents que les phénomènes vitaux des organismes, la formation de certains minéraux dans la nature, la structure et la fertilité des sols, etc., sont étroitement liés à l'état colloïdal de la matière. La chimie des colloïdes constitue également la base scientifique de nombreuses industries (fibres artificielles, matières plastiques, etc.).

§ 5. Sous-groupe du germanium. La teneur de l'écorce terrestre en éléments du sous-groupe considéré varie faiblement dans la suite: *germanium* ($2 \cdot 10^{-4}$ %), *étain* ($6 \cdot 10^{-4}$ %), *plomb* ($1 \cdot 10^{-4}$ %). Le germanium appartient aux éléments très disséminés. L'étain se présente dans la nature sous forme du minerai *cassitérite* SnO_2. Le minerai de plomb le plus répandu est la *galène* PbS.

On obtient en général le germanium comme un sous-produit du traitement de certains minerais zincifères. On élabore l'étain en réduisant la cassitérite par le charbon. Le procédé habituel de la transformation de la galène consiste à la transférer par grillage en PbO et à réduire ensuite l'oxyde de plomb par le charbon:

$$2PbS + 3O_2 = 2SO_2 + 2PbO$$

et

$$PbO + C = CO + Pb$$

Par leurs propriétés physiques Ge, Sn et Pb sont des métaux typiques. Quelques-unes de leurs constantes sont indiquées ci-après:

Propriétés	Ge	Sn	Pb
Couleur	gris-blanc	blanc argenté	bleuâtre
Densité relative	5,4	7,3	11,3
Point de fusion (°C) . . .	937	232	327
Point d'ébullition (°C) . .	2 850	2 720	1 740
Conductivité électrique (Hg = 1)	0,001	8	5

La dureté et la fragilité des éléments considérés diminuent rapidement dans la suite Ge — Sn — Pb : alors que le germanium est assez dur et très fragile, le plomb se raye à l'ongle et se prête au lami-

nage en feuilles très minces. L'étain occupe une position intermédiaire. Tous les éléments du sous-groupe du germanium forment facilement des alliages aussi bien entre eux qu'avec de nombreux autres métaux. Dans certains cas ces métaux donnent par fusion des combinaisons chimiques (notamment du type Mg_2E).

Le *germanium* métallique trouve des applications importantes dans la radioélectricité comme semi-conducteur. L'*étain* est essentiellement employé pour l'étamage du fer qu'il protège de la corrosion (le fer-blanc est surtout utilisé en conserverie). Le *plomb* sert à fabriquer les plaques des accumulateurs, les gaines des câbles électriques, les balles et les munitions de chasse. Il sert également dans les dispositifs protecteurs contre les rayons X et les rayons gamma. Il est employé comme un matériau anticorrosif dans l'industrie chimique (tuyauteries, etc.). Des quantités considérables de plomb et d'étain sont consommées pour la réalisation des alliages techniques importants. La production mondiale annuelle de l'étain s'élève à environ 200 000 tonnes, alors que celle du plomb dépasse 2 millions de tonnes.

Outre l'étain ordinaire (de densité relative 7,3) on connaît encore ses deux variétés allotropiques. Au-dessous de +13°, c'est la variété grise pulvérulente de densité relative 5,8 qui est stable. La vitesse de transformation de l'étain ordinaire en cette variété est très faible. Cette transformation qui fait passer un objet d'étain en poudre grise n'intervient pas aux basses températures. Pareil phénomène est parfois observé sur certains vieux récipients et médailles d'étain de fabrication ancienne.

Au-dessus de 161° l'étain se transforme (vers 200° cette transformation intervient assez rapidement) en sa variété de densité relative 6,6 caractérisée par sa grande fragilité. L'étain porté au-delà de 200° se laisse facilement triturer au mortier en poudre fine.

Sous l'action de l'oxygène atmosphérique le germanium et l'étain restent inaltérés, tandis que le plomb s'oxyde facilement. Aussi la surface des objets en plomb ne présente-t-elle pas d'éclat métallique. La pellicule d'oxyde préserve bien le métal contre l'oxydation ultérieure dans les conditions normales; toutefois, à chaud l'attaque se poursuit, et le plomb s'oxyde graduellement à fond. Chauffé à l'air, l'étain commence à s'oxyder de même. Le germanium ne réagit avec l'oxygène qu'au-dessus de 700°. Les trois éléments peuvent se combiner aux halogènes et au soufre.

L'eau n'agit ni sur le germanium ni sur l'étain. Elle libère progressivement le plomb de sa pellicule d'oxyde et contribue de ce fait à l'oxydation ultérieure de ce métal. Dans la série des potentiels normaux le germanium est intermédiaire entre le cuivre et l'argent, tandis que Sn et Pb se placent devant l'hydrogène. Le meilleur solvant pour le plomb est l'acide nitrique dilué et pour le germanium et l'étain l'eau régale. La réaction de ces éléments avec cette dernière est la suivante:

$$3E + 4HNO_3 + 12HCl = 3ECl_4 + 4NO + 8H_2O$$

Tous les dérivés du plomb sont extrêmement toxiques.

Le comportement des éléments de ce sous-groupe vis-à-vis des acides diffère sensiblement. Le *chlorure d'hydrogène* n'agit pas sur le germanium. L'étain ne se dissout que très lentement dans HCl dilué, alors qu'avec l'acide concentré (surtout à chaud) la réaction

$$Sn + 2HCl = SnCl_2 + H_2$$

intervient très aisément. En réagissant avec HCl, le plomb se recouvre d'une couche très peu soluble de $PbCl_2$ qui s'oppose à la dissolution ultérieure du métal. La réaction du plomb avec l'*acide sulfurique* se déroule d'une façon analogue; elle ne progresse, toutefois, que si sa concentration ne dépasse pas 80 %. Aux concentrations plus élevées de H_2SO_4 il se forme de l'hydrogénosulfate soluble $Pb(HSO_4)_2$ qui ne protège plus le plomb de l'attaque ultérieure par l'acide. H_2SO_4 dilué n'agit pas sur Ge, il n'attaque presque pas l'étain. Dans H_2SO_4 concentré et chaud les deux éléments se dissolvent:

$$E + 4H_2SO_4 = E(SO_4)_2 + 2SO_2 + 4H_2O$$

En faisant agir l'*acide nitrique* sur Ge, on obtient un précipité de l'hydrate de dioxyde $xGeO_2 \cdot yH_2O$. D'une façon analogue:

$$Sn + 4HNO_3 = SnO_2 + 4NO_2 + 2H_2O$$

l'acide nitrique concentré agit sur l'étain. Par contre, dans HNO_3 fortement dilué et froid l'étain se dissout lentement avec formation de $Sn(NO_3)_2$. On n'observe pas dans ce cas de dégagement d'hydrogène qui réduit l'acide nitrique. Par action de HNO_3 sur le plomb:

$$3Pb + 9HNO_3 = 3Pb(NO_3)_2 + 2NO + 4H_2O$$

on obtient $Pb(NO_3)_2$. Ce sel est insoluble dans l'acide nitrique concentré et protège le métal de toute action ultérieure de l'acide. Par contre, il est très soluble dans l'eau, ce qui explique pourquoi le plomb se dissout facilement dans l'acide nitrique dilué.

Les solutions *alcalines* n'agissent pratiquement pas sur le germanium. L'étain et le plomb se dissolvent lentement dans les bases fortes:

$$E + 2NaOH = Na_2EO_2 + H_2$$

On se sert de la solubilité de l'étain dans les alcalis pour le récupérer à partir des vieilles boîtes de conserves, après quoi on libère le métal de sa solution par voie électrolytique. En raison du prix de revient élevé de l'étain, sa *récupération* est très avantageuse.

Les valences caractéristiques du germanium et de ses analogues sont $+2$ et $+4$. On connaît, pour cette raison, deux séries de dérivés de ces éléments. Les composés les plus typiques du germanium sont ceux où sa valence est 4. Dans le cas de l'étain les différences

entre les dérivés des deux types sont beaucoup moins apparentes, bien que dans les conditions ordinaires les dérivés de l'étain tétravalent soient plus stables. Par contre, pour le plomb les composés beaucoup plus caractéristiques sont ceux où il est divalent. Il s'ensuit que les dérivés de Ge et de Sn divalents sont des *réducteurs* (très énergiques d'ailleurs) et que les composés de Pb tétravalent sont des *oxydants* (très actifs également). Toutefois, le passage de la valence inférieure à la valence positive supérieure intervient d'une façon plus facile en milieu alcalin, tandis que le passage inverse s'effectue plus aisément en milieu acide. Les propriétés réductrices de Ge et de Sn divalents sont plus accentuées en milieu alcalin qu'en milieu acide, alors que le plomb tétravalent, oxydant très puissant en milieu acide, ne l'est plus en milieu alcalin.

Pour les éléments du sous-groupe du germanium on connaît des oxydes des types EO et EO_2. Les premiers s'appellent *oxydes* et les seconds *dioxydes*. Quand on chauffe Ge et Sn dans l'air, ils forment leurs oxydes *supérieurs*, si l'on grille Pb, il donne son oxyde *inférieur*. Les autres oxydes ne peuvent être préparés que par voie indirecte. C'est ainsi que PbO_2 s'obtient par interaction de l'acétate de plomb avec la chaux chlorée:

$$Pb(CH_3COO)_2 + Ca(Cl)ClO + H_2O = PbO_2\downarrow + CaCl_2 + 2CH_3COOH$$

Tous les oxydes considérés sont des corps solides, GeO et SnO sont caractérisés par une coloration noire et PbO par une coloration rouge jaunâtre ; GeO_2 et SnO_2 sont d'une teinte blanche et PbO_2 d'une couleur puce.

Etant donné que ces oxydes ne se combinent pratiquement pas à l'eau, les *hydroxydes* correspondants s'obtiennent par action des bases fortes sur les solutions de sels correspondants:

$$SnCl_4 + 4NaOH = 4NaCl + Sn(OH)_4$$

$$Pb(NO_3)_2 + 2NaOH = 2NaNO_3 + Pb(OH)_2$$

Les hydroxydes se séparent sous forme de précipités amorphes de couleur blanche (excepté $Ge(OH)_2$ brun et $Pb(OH)_4$ brun foncé). Les hydroxydes de germanium se dissolvent dans l'eau d'une façon notable, alors que la solubilité des autres hydroxydes est très faible.

L'hydrate du dioxyde d'étain a les propriétés de *gel* nettement prononcées. Abandonné sous une solution ou chauffé, il devient le siège de phénomène de *vieillissement*. Ce phénomène réside probablement dans le fait que les molécules $xSnO_2 \cdot yH_2O$ se polymérisent avec élimination de l'eau. Les différences entre les propriétés d'un gel fraîchement précipité et d'un gel sensiblement vieilli sont si importantes qu'il convient de les considérer séparément. On appelle généralement acide α-stannique la variété fraîchement précipitée à partir des sels, et la variété ayant subi un vieillissement de longue durée (ou obtenue par action de HNO_3 concentré sur l'étain) reçoit le nom de l'acide β-stannique.

Au point de vue de leurs propriétés chimiques tous les hydroxydes considérés sont des corps *amphotères*. La dissociation de leur partie dissoute se déroule en définitive (sans tenir compte de son caractère graduel) d'après les réactions

$$E^{\cdot\cdot} + 2OH' \rightleftarrows E(OH)_2 \equiv H_2EO_2 \rightleftarrows 2H^{\cdot} + EO_2''$$

$$E^{\cdot\cdot\cdot\cdot} + 4OH' \rightleftarrows E(OH)_4 \equiv H_4EO_4 \rightleftarrows 2H^{\cdot} + EO_3'' + H_2O$$

Le sens caractéristique de la dissociation de certains corps apparaît de la confrontation suivante:

Renforcement des propriétés acides

←——————

$Ge(OH)_4$	$Sn(OH)_4$	$Pb(OH)_4$	
	$Ge(OH)_2$	$Sn(OH)_2$	$Pb(OH)_2$

——————→

Renforcement des propriétés basiques

Les propriétés acides se manifestent le plus nettement dans le cas de l'hydrate du dioxyde de germanium qui est toutefois un acide très faible. Les propriétés basiques sont bien accusées surtout chez $Pb(OH)_2$ qui communique à l'eau une réaction alcaline appréciable.

Etant donné leur caractère amphotère, les hydroxydes considérés se dissolvent aussi bien dans les bases que dans les acides forts. Sous l'action des bases ils donnent des sels des acides du type H_2EO_3 ou H_2EO_2 qui contiennent Ge, Sn ou Pb dans leur *anion*, tandis qu'en faisant agir des acides, on obtient les sels de ces éléments à cations E^{2+} ou E^{4+}.

L'hydrate de PbO_2 comme acide et $Pb(OH)_2$ comme base donnent naissance à deux oxydes *mixtes* de plomb: Pb_2O_3 (*métaplombate*) orangé et Pb_3O_4 (dit *minium*) rouge vif. Le premier est un sel de plomb de l'*acide métaplombique* H_2PbO_3, le deuxième un sel de plomb de l'*acide orthoplombique* H_4PbO_4. Ainsi, les deux oxydes, $PbPbO_3$ et Pb_2PbO_4, contiennent des atomes de plomb de valences différentes. Ils sont pratiquement insolubles dans l'eau.

La structure des deux oxydes intermédiaires de plomb peut être justifiée par les résultats de leur interaction avec l'acide nitrique dilué. Quant au minium, les deux tiers du plomb qu'il contient se dissolvent en se transformant en $Pb(NO_3)_2$, alors que le tiers restant demeure à l'état de PbO_2. Cela prouve que la molécule de minium contient deux atomes de plomb divalent et un atome de plomb tétravalent. On justifie de la même manière la formule développée du métaplombate.

Les sels des acides du type H_2EO_3 portent respectivement les noms de *germanates*, *stannates* et *plombates*. Ils sont pour la plupart inco-

lores et difficilement solubles dans l'eau. Les sels solubles, peu nombreux d'ailleurs (de Na, K, etc.), sont fortement hydrolysés en solutions.

Les sels des acides du type H_2EO_2 s'appellent respectivement *germanites*, *stannites* et *plombites*. Par leurs propriétés générales ils sont analogues aux germanates, stannates et plombates, mais sont beaucoup moins stables et encore plus hydrolysés en solutions. Sous l'action des oxydants ils se transforment aisément en sels des acides correspondants du type H_2EO_3. Cela est particulièrement vrai des germanites et des stannites qui sont des *réducteurs très puissants*. C'est ainsi que l'hydroxyde de bismuth trivalent est réduit en métal par le stannite:

$$2Bi(OH)_3 + 3Na_2SnO_2 = 3Na_2SnO_3 + 2Bi + 3H_2O$$

Cette réaction s'emploie en chimie analytique. Etant donné les propriétés basiques faibles des hydrates des dioxydes de Ge, Sn et Pb, leurs dérivés avec les cations E^{4+} subissent en solution une forte hydrolyse. Les plus importants sont les ***halogénures*** du type $EHal_4$, connus pour tous les éléments et halogènes considérés (excepté $PbBr_4$ et PbI_4).

Par leurs propriétés physiques ils rappellent plutôt (sauf SnF_4 et PbF_4) non pas des sels typiques, mais des combinaisons analogues de Si et de C. Par exemple, $SnCl_4$ est un liquide incolore (F $-32°$, Eb $+114°$).

La propriété chimique la plus caractéristique des halogénures $EHal_4$ est leur tendance aux réactions d'addition. C'est ainsi que $SnCl_4$ forme des complexes avec H_2O, NH_3, les oxydes d'azote, PCl_5, etc., de même qu'avec de nombreux corps organiques. Les complexes de la plupart des halogénures $EHal_4$ avec des halogénures d'hydrogène du type $H_2[EHal_6]$ et les sels dérivés des acides complexes de ce genre sont très stables. C'est ainsi que la solution de $(NH_4)_2[SnCl_6]$ a une réaction neutre au tournesol.

Les sels des acides oxygénés sont peu caractéristiques des Ge, Sn et Pb tétravalents. On a obtenu notamment les sulfates $E(SO_4)_2$ et les acétates $E(CH_3COO)_4$. Tous sont facilement hydrolysables.

Les dérivés du plomb tétravalent sont des oxydants extrêmement énergiques. C'est ainsi que porté à l'ébullition en présence de l'acide sulfurique à 30 %, PbO_2 oxyde le manganèse divalent en acide permanganique bien que ce dernier soit lui-même un oxydant très puissant. Cette réaction est la suivante:

$$5PbO_2 + 2MnSO_4 + 3H_2SO_4 = 5PbSO_4 + 2HMnO_4 + 2H_2O$$

Les propriétés oxydantes du plomb tétravalent sont mises à profit dans les *accumulateurs au plomb*. Ces derniers sont constitués de plaques de plomb alvéolaires remplies d'une pâte de PbO

et d'eau et immergées dans de l'acide sulfurique à 30 % (densité relative 1,2). D'après la réaction

$$PbO + H_2SO_4 = PbSO_4 + H_2O$$

il se forme à la surface des plaques une couche de sulfate de plomb peu soluble. Si l'on fait passer à travers le système un courant électrique continu dans le sens indiqué par la flèche (fig. 144, *A*), les

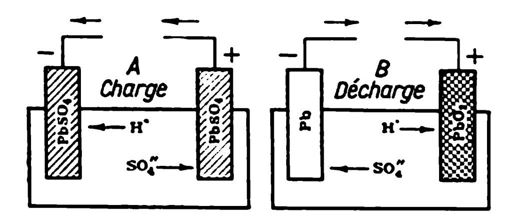


Fig. 144. Fonctionnement d'un accumulateur au plomb (schéma)

réactions suivantes interviendront sur les plaques (*phénomènes accompagnant la charge*):

Electrode négative

$$PbSO_4 + 2\ominus + 2H^{\cdot} = Pb + H_2SO_4$$
$$(Pb^{\cdot\cdot} + 2\ominus = Pb)$$

Electrode positive

$$PbSO_4 + SO_4'' - 2\ominus = Pb(SO_4)_2$$
$$(Pb^{\cdot\cdot} - 2\ominus = Pb^{\cdot\cdot\cdot\cdot})$$
$$Pb(SO_4)_2 + 2H_2O \rightleftarrows PbO_2 + 2H_2SO_4$$

Ainsi, lors de la charge de l'accumulateur ses plaques négatives se transforment en une masse spongieuse de plomb métallique, ses plaques positives devenant du PbO_2 (la concentration de l'acide sulfurique en solution s'élève).

Si les deux électrodes ne sont pas réunies entre elles par un conducteur, l'accumulateur peut demeurer à l'état chargé pendant une longue durée. Par contre, si l'on met les deux électrodes en circuit, ce dernier est parcouru par un courant électrique dans le sens indiqué par la flèche (fig. 144, *B*). La naissance du courant est provoquée par les réactions suivantes se déroulant aux électrodes (*phénomènes accompagnant la décharge*):

Electrode négative

$$Pb + SO_4'' = PbSO_4 + 2\ominus$$
$$(Pb = Pb^{\cdot\cdot} + 2\ominus)$$

Electrode positive

$$PbO_2 + 2H_2SO_4 \rightleftarrows Pb(SO_4)_2 + 2H_2O$$
$$Pb(SO_4)_2 + 2\ominus + 2H^{\cdot} = PbSO_4 + H_2SO_4$$
$$(Pb^{\cdot\cdot\cdot\cdot} + 2\ominus = Pb^{\cdot\cdot})$$

Ces phénomènes sont inverses de ceux qui ont lieu lors de la charge de l'accumulateur. Si la charge repose sur la cession d'électrons d'un Pb^{2+} à un autre accompagnée de l'absorption d'énergie, la décharge s'accompagne de l'attraction spontanée des électrons par l'ion Pb^{4+} aux dépens d'un atome neutre de plomb. Le courant électrique obtenu par décharge a une tension d'environ 2 V. En connectant un certain nombre de ces accumulateurs l'un à l'autre, on peut grouper des batteries assez puissantes pour assurer le fonctionnement de locomotives électriques, etc.

A l'opposé des halogénures $EHal_4$, les dérivés halogénés de Sn et de Pb divalents présentent un caractère *salin* nettement prononcé. Tous cristallisent bien, ne passent à l'état de fusion qu'à des températures assez élevées et ne subissent en solution l'hydrolyse qu'à un degré beaucoup moindre que les halogénures correspondants de formule $EHal_4$. Les halogénures peu stables de germanium divalent sont un peu plus apparentés à ces derniers.

Les propriétés basiques allant en s'affaiblissant dans la suite des hydroxydes $Pb(OH)_2$ — $Sn(OH)_2$ — $Ge(OH)_2$, l'hydrolyse des sels qui en dérivent augmente dans le même ordre: alors que les sels de Pb divalent sont hydrolysés insensiblement, les dérivés de Ge divalent sont presque entièrement décomposés par l'eau en solutions diluées. Les sels de Sn^{2+} occupent une place intermédiaire.

La plupart des sels de Sn^{2+} sont incolores et bien solubles dans l'eau. Etant donné la tendance de Sn^{2+} à se transformer en Sn^{4+}, les dérivés de l'étain divalent (ainsi que, mais à un degré encore plus fort, les dérivés du germanium) sont des *réducteurs énergiques*. Leurs solutions sont progressivement oxydées même par l'oxygène de l'air.

Parmi les sels de Sn^{2+}, c'est le *chlorure d'étain-II* $SnCl_2$ qui est le plus important. Il s'emploie essentiellement comme réducteur. C'est ainsi qu'il réduit les sels de mercure en métal:

$$HgCl_2 + SnCl_2 = SnCl_4 + Hg$$

Les sels des acides oxygénés sont peu caractéristiques de l'étain et du germanium divalents. Parmi eux $SnSO_4$ est utilisé pour l'étamage électrolytique (le revêtement par étain des autres métaux). Tout comme les autres dérivés de Sn^{2+}, ce sel est toxique.

A l'opposé des combinaisons analogues de l'étain, les sels de plomb divalent ne sont pas réducteurs. Pour la plupart des cas, ils sont incolores et difficilement solubles dans l'eau. Parmi ceux qui se rencontrent couramment en pratique sont bien solubles seulement le nitrate $Pb(NO_3)_2$ et l'acétate $Pb(CH_3COO)_2$.

Les *sulfures* des éléments considérés des types ES et ES_2 peuvent s'obtenir (excepté PbS_2) aussi bien par voie sèche (à partir des éléments) que par action de l'hydrogène sulfuré sur les solu-

tions de sels correspondants contenant les ions $E^{\cdot\cdot}$ ou $E^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$. Dans ce dernier cas il se forme des précipités suivants:

GeS_2	SnS_2	GeS	SnS	PbS
blanc	jaune	brun-rouge	brun	noir

Les sulfures considérés sont pratiquement insolubles dans l'eau et dans les acides dilués. La seule exception est GeS qui se dissout légèrement dans l'eau et subit l'hydrolyse.

Les sulfures des types ES et ES_2 se distinguent essentiellement entre eux par leur comportement vis-à-vis du sulfure d'ammonium. Alors que le sulfure d'ammonium n'agit pas sur les sulfures ES, il fait passer les sulfures ES_2 en solution avec formation de sels ammoniacaux des acides *thiogermanique* H_2GeS_3 et *thiostannique* H_2SnS_3:

$$(NH_4)_2S + ES_2 = (NH_4)_2ES_3$$

Etant donné l'instabilité de ces thioacides à l'état libre, en acidulant les solutions de leurs sels, on provoque l'élimination de H_2S et la précipitation du sulfure ES_2:

$$(NH_4)_2ES_3 + 2HCl = 2NH_4Cl + H_2S\uparrow + ES_2\downarrow$$

Les combinaisons *hydrogénées* de Ge, de Sn et Pb occupent en chimie une place un peu à part. Ces composés ne sont pas caractéristiques des éléments divalents, mais dans le cas des éléments tétravalents leur stabilité dans la suite Ge — Sn — Pb baisse si rapidement que l'on n'a réussi qu'à prouver l'existence de PbH_4 (par la volatilité du plomb lors de son contact avec l'hydrogène atomique). Ce corps, toutefois, n'a pu être isolé. Les hydrures de germanium et d'étain s'obtiennent sous forme d'impuretés accompagnant l'hydrogène lorsqu'on décompose par les acides les alliages de ces éléments avec le magnésium. On peut séparer les hydrures de Ge et de Sn de l'hydrogène par refroidissement du mélange gazeux à l'air liquide.

Au point de vue des propriétés physiques GeH_4 et SnH_4 ressemblent aux combinaisons analogues de Si et de C. Ce sont aussi des gaz incolores à bas points de fusion et d'ébullition:

Corps	CH_4	SiH_4	GeH_4	SnH_4
Point de fusion (°C)	—184	—185	—166	—150
Point d'ébullition (°C)	—162	—112	—88	—52

Au cours de magasinage les hydrures de germanium et d'étain se décomposent lentement en éléments. Tous deux sont extrêmement toxiques.

§ 6. Sous-groupe du titane. La part du *titane* dans le nombre total d'atomes de l'écorce terrestre se chiffre par 0,2 % environ.

C'est donc l'un des éléments les plus abondants dans la nature. La part du *zirconium* s'élève à $3 \cdot 10^{-3}$ % et celle du *hafnium* à $5 \cdot 10^{-5}$ %.

Bien que la teneur de l'écorce terrestre même en hafnium dépasse celle en I ou en Hg, le titane et ses analogues sont encore assez mal mis à profit et sont parfois considérés pour cette raison comme des éléments « rares ». Cela s'explique par leur *dissémination* extrême, les gisements aptes à l'exploitation industrielle ne se rencontrant que dans un petit nombre de points du globe. Une autre cause importante de leur utilisation insuffisante provient des difficultés auxquelles on se heurte pour isoler ces éléments à partir de leurs composés naturels.

Les amas de *titane* se rencontrent sous forme des minerais: l'*ilménite* $FeTiO_3$ et le *rutile* TiO_2. Des quantités considérables de titane sont renfermées également dans certains minerais de fer, notamment dans les titanomagnétites de l'Oural. On trouve souvent le *zirconium* sous forme des minéraux: le *zircon* $ZrSiO_4$, la *baddeleyite* et la *zirconite* ZrO_2. Les minéraux individuels de *hafnium* sont encore inconnus. Ce métal accompagne toujours sous forme d'impureté (2 % environ) les minerais de Zr.

A l'état libre les éléments du sous-groupe considéré s'obtiennent habituellement par réduction de leurs chlorures avec le magnésium:

$$ECl_4 + 2Mg = 2MgCl_2 + E$$

On effectue cette réaction en chauffant les matières de départ à 900° (sous pression) dans une atmosphère de gaz inerte.

Par leurs propriétés physiques les éléments du sous-groupe du titane sont des métaux typiques ressemblant à l'acier. Leurs constantes caractéristiques sont confrontées ci-après:

Propriétés	Ti	Zr	Hf
Densité relative	4,5	6,5	13,3
Point de fusion (°C) . .	1 725	1 850	1 980
Point d'ébullition (°C)	3 170	4 300	5 700
Conductivité électrique (Hg = 1)	1	2	3

Les métaux purs sont facilement usinables. Toutefois ils deviennent fragiles même en présence de traces de gaz absorbés.

Dans les conditions normales les éléments de ce sous-groupe sont tout à fait stables vis-à-vis de l'air et de l'eau. Seul le titane réagit avec les acides chlorhydrique, sulfurique et nitrique, alors que

HF et l'eau régale dissolvent les trois métaux:

$$Zr + 6HF = H_2[ZrF_6] + 2H_2$$

$$3Zr + 12HCl + 4HNO_3 = 3ZrCl_4 + 4NO + 8H_2O$$

A hautes températures Ti, Zr et Hf sont très actifs chimiquement. Dans ces conditions ils se combinent énergiquement non seulement aux halogènes, à l'oxygène et au soufre mais encore au carbone et à l'azote. A l'état de poudres ils peuvent absorber d'énormes quantités d'hydrogène.

Ti et Zr ont une importance particulière en métallurgie. Les additions de titane améliorent la dureté et l'élasticité des aciers et celles de zirconium augmentent considérablement leur dureté et leur résilience. Au cours des années récentes le titane a reçu des applications de plus en plus étendues dans les constructions aéronautiques tandis que le zirconium a trouvé ses débouchés dans le génie nucléaire. Les combinaisons des deux éléments sont utilisées dans des industries variées. Le hafnium et ses composés n'ont presque pas d'applications.

Dans tous leurs dérivés les plus importants et caractéristiques les éléments du sous-groupe du titane sont *tétravalents*. Le titane lui-même forme assez facilement des combinaisons peu stables dans lesquelles il se présente à l'état de valence III. Les dérivés du titane-II sont peu nombreux et extrêmement instables. Mêmes observations en ce qui concerne les dérivés du zirconium-II et III ainsi que du hafnium, dont les composés sont très proches par leurs propriétés chimiques des combinaisons correspondantes du zirconium. Ainsi dans la suite Ti — Zr — Hf observe-t-on une diminution de la stabilité des valences inférieures, c'est-à-dire le phénomène inverse de celui qui a lieu dans le sous-groupe du germanium.

Quand on chauffe les éléments du sous-groupe du titane dans l'oxygène, ils brûlent avec formation de *dioxydes* blancs EO_2. Ces derniers sont très réfractaires et pratiquement insolubles aussi bien dans l'eau que dans les solutions diluées acides et alcalines. Parmi ces oxydes TiO_2 sert de pigment de base pour la préparation d'excellentes peintures blanches (blanc de titane). ZrO_2 est principalement utilisé pour la fabrication d'objets ignifuges (creusets).

Les *hydroxydes* correspondant aux dioxydes EO_2 (qui peuvent être obtenus par action des bases sur les composés du type ECl_4) sont des précipités blancs, gélatineux, presque insolubles dans l'eau. L'hydrate du dioxyde de titane présente un caractère *amphotère* dont les propriétés basiques, et surtout acides, sont très faiblement marquées. Quand on passe à Zr et à Hf, les propriétés acides s'affaiblissent encore davantage et les propriétés basiques se renforcent. Grâce à la prédominance de leurs propriétés basiques les hydro-

xydes $E(OH)_4$ sont tous solubles dans les acides forts alors que les alcalis n'agissent presque pas, même sur $Ti(OH)_4$.

Les éléments du sous-groupe du titane sont caractérisés par des composés *peroxydés* qui se forment facilement sous l'action de H_2O_2 et des bases sur les solutions de sels correspondants. A l'état libre les hydrates peroxydés se présentent sous forme de précipités gélatineux de couleur jaune brunâtre pour Ti et blanche pour Zr. Au point de vue de la composition, ils répondent aux hydrates des dioxydes dans lesquels un seul ou plusieurs hydroxyles ont été remplacés par le groupement —OOH. Il résulte de cette substitution que les propriétés acides des hydrates des dioxydes de Ti et de Zr sont renforcées au point que leurs sels deviennent stables en solution et ne sont pratiquement pas hydrolysables. Les hydroperoxydes de Ti et de Zr sont par conséquent des *peroxoacides* typiques. Certains sels de ces derniers ont été obtenus même à l'état solide.

Les sels métalliques correspondant aux hydrates des dioxydes de Ti et de Zr, les *titanates* et les *zirconates*, s'obtiennent généralement par fusion de TiO_2 ou de ZrO_2 avec les oxydes de métaux ou les bases. Les sels formés sont caractérisés par les types M_2EO_3 et M_4EO_4, M étant un métal monovalent. La plupart des titanates et des zirconates sont insolubles dans l'eau, tandis que les sels solubles s'hydrolysent totalement.

Etant donné que les propriétés basiques des hydrates des dioxydes de Ti et de Zr sont accusées plus fortement que leurs propriétés acides, les sels des cations incolores Ti^{4+} et Zr^{4+} sont plus stables vis-à-vis de l'eau que les titanates et les zirconates. Pourtant l'hydrolyse de ces sels est très importante et conduit, même en solutions concentrées, à la formation de radicaux divalents, le *titanyle* TiO^{2+} et le *zirconyle* ZrO^{2+}:

$$E^{\cdot\cdot\cdot\cdot} + H_2O = EO^{\cdot\cdot} + 2H^{\cdot}$$

De nombreux sels de titane et de zirconium sont des dérivés de ces radicaux et non des ions E^{4+}. Tels sont par exemple: $(TiO)SO_4 \cdot 2H_2O$, $(ZrO)Cl_2 \cdot 8H_2O$, etc. Leur hydrolyse se poursuit à un degré moindre mais tout de même fortement (en particulier pour les dérivés du titane).

On obtient des sulfures très réfractaires du type ES_2 par interaction des éléments à chaud. Le disulfure de titane se présente sous forme de cristaux jaunes alors que ZrS_2 est une poudre brun foncé.

La combinaison des éléments du sous-groupe du titane avec l'azote intervient aisément à hautes températures. Les *nitrures* obtenus de Ti, Zr et Hf ont une composition correspondant à la formule générale EN. Ce sont des corps chimiquement inertes, réfractaires et très durs.

En chauffant très fortement les éléments de ce sous-groupe, on peut les combiner au carbone avec formation de *carbures* de formule générale EC. Ces derniers sont des cristaux d'aspect métallique, réfractaires et très durs.

Parmi les autres dérivés de Ti, de Zr et de Hf les plus importants sont les halogénures du type $EHal_4$. On les obtient en chauffant le mélange de dioxyde et de charbon dans une atmosphère d'halogène. La réaction se déroule comme suit:

$$EO_2 + 2C + 2Hal_2 = 2CO + EHal_4$$

Le caractère des halogénures varie sensiblement dans la suite Ti — Hf. C'est ainsi que $TiCl_4$ est dans les conditions normales un liquide (F —23°, Eb +136°), tandis que $HfCl_4$ est un sel typique. A l'exception de ZrF_4 (et de HfF_4) les halogénures du type $EHal_4$ sont facilement solubles dans l'eau.

Tous les composés considérés sont caractérisés par leur tendance à la *complexation* avec les halogénures d'hydrogène et surtout avec leurs sels. Les plus typiques sont les dérivés complexes de formule générale $M_2[EHal_6]$, M étant un métal monovalent. Ils cristallisent bien et sont beaucoup moins sujets à l'hydrolyse que les halogénures initiaux du type $EHal_4$.

Ainsi qu'on l'a déjà noté, les dérivés des éléments *trivalents* ne sont plus ou moins caractéristiques que du titane. En particulier dans le cas de la réduction:

$$Zn + 2TiCl_4 = ZnCl_2 + 2TiCl_3$$

la solution incolore de $TiCl_4$ prend une teinte violette, caractéristique des ions $Ti^{\cdots}$, et l'on peut en isoler un cristal à six molécules d'eau de composition $TiCl_3 \cdot 6H_2O$. Abandonnée dans un récipient ouvert, la solution de $TiCl_3$ se décolore progressivement par suite de l'oxydation de $Ti^{\cdots}$ jusqu'à $Ti^{\cdot\cdot}$ par l'oxygène de l'air:

$$4TiCl_3 + O_2 + 2H_2O = 4TiCl_2O + 4HCl$$

Bien que les éléments du sous-groupe du titane ne soient pas analogues au silicium au point de vue de leur structure *atomique*, leurs dérivés correspondant à leur valence caractéristique forment une suite commune avec les composés correspondants de silicium. On constate notamment des variations très régulières des propriétés des oxydes supérieurs quand on passe de Si à Hf. Par contre, dans la suite Si — Pb cette régularité n'a plus lieu ainsi qu'on peut le voir en confrontant les chaleurs de formation de EO_2 (en kcal/mole):

Pb	Sn	Ge	Si	C	Si	Ti	Zr	Hf
65	138	127	203	94	203	219	258	272

L'élément kourtchatovium (n° 104) récemment découvert vient se classer par ses propriétés chimiques avec le hafnium.

XI

GROUPE III DE LA CLASSIFICATION PÉRIODIQUE

		5 **B** 10,811	3 2
		13 **Al** 26,9815	3 8 2
2 9 8 2	*21* **Sc** 44,956	*31* **Ga** 69,72	3 18 8 2
2 9 18 8 2	*39* **Y** 88,905	*49* **In** 114.82	3 18 18 8 2
2 9 18 18 8 2	*57* **La** 138,91 et lanthanides	*81* **Tl** 204.37	3 18 32 18 8 2
2 9 18 32 18 8 2	*89* **Ac** [227] et actinides		

Les atomes des éléments du groupe considéré renferment au maximum trois électrons dans la couche externe. Pour cette raison, ils ne peuvent être caractérisés par la tendance à *capter* des électrons et compléter à huit la couche externe. Par contre, les propriétés *métalliques* du bore et de ses analogues doivent être accusées plus fortement que chez les éléments correspondants du groupe IV.

Par analogie avec le sous-groupe du titane on peut s'attendre à ce que les éléments du sous-groupe du scandium aient tendance à céder non seulement les deux électrons de la couche externe, mais encore un électron excédent (par rapport à l'octet) de la couche suivante, c'est-à-dire qu'ils agissent de façon préférentielle en tant que métaux *trivalents.* D'un autre côté, par analogie avec le sous-groupe du germanium, on peut s'attendre à ce que Ga, In et Tl soient également capables de manifester une valence inférieure dans leurs composés.

Le bore occupe par rapport à l'aluminium, son analogue le plus proche, une position semblable à celle du carbone vis-à-vis du silicium. La similitude entre les deux éléments se borne de préférence à leur valence identique et aux propriétés qui dépendent de celle-ci. On note toutefois des différences essentielles entre B et Al, et dans l'ensemble la chimie du bore ressemble plutôt à celle du silicium.

§ 1. Bore. Le bore appartient aux éléments assez abondants: la teneur en bore de l'écorce terrestre est d'environ $5 \cdot 10^{-4}$ %. Les amas de bore se rencontrent sous forme de ses composés oxygénés: *acide borique* H_3BO_3, *borax* $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$, *ascharite* $MgHBO_3$ et plusieurs autres minerais plus complexes. La production annuelle des composés de bore dans le monde atteint 300 000 tonnes. Les plus importants sont le borax et l'acide borique.

L'acide borique sert à émailler les récipients en acier (il entre dans la composition d'émaux). Il est utilisé en médecine (gargarismes antiseptiques, etc.) et s'emploie encore comme matière première pour la préparation d'autres composés borés. Le borax sert dans des industries variées (verrerie, céramique, tannerie) ainsi qu'en médecine.

A l'état libre on peut obtenir le bore à partir de l'acide borique. Par chauffage ce dernier se transforme en sesquioxyde de bore B_2O_3, que l'on porte ensuite au rouge vif en présence de magnésium métallique:

$$B_2O_3 + 3Mg = 3MgO + 2B$$

Après le traitement des produits finals par le chlorure d'hydrogène (destiné à éliminer MgO), il reste le bore élémentaire B. A l'état très pur il présente une coloration brun-noir, sa densité relative est égale à 2,3, il fond vers 2 075° et entre en ébullition à 3 960°.

Dans les conditions normales le bore est très inerte chimiquement. Par contre, à hautes températures il se combine non seulement à l'oxygène, au chlore et au brome, mais encore au soufre et à l'azote. Très fortement chauffé, le bore est capable de déplacer les éléments à l'état libre même des oxydes aussi stables que P_2O_5, CO_2 et SiO_2, ainsi que des oxydes de nombreux métaux. Par fusion du bore avec certains métaux il se forme des *borures*, notamment le borure de magnésium Mg_3B_2.

Le bore est tout à fait stable vis-à-vis de l'air et de l'eau. Il ne se dissout pas dans les acides ordinaires, toutefois, à chaud HNO_3 concentré l'oxyde graduellement en acide borique:

$$B + 3HNO_3 = H_3BO_3 + 3NO_2$$

Dans toutes ses combinaisons stables le bore est *trivalent*.

Les composés *oxygénés* sont les plus caractéristiques de cet élément. Chauffé à l'air vers 700°, il brûle d'après l'équation

$$4B + 3O_2 = 2B_2O_3$$

Le *sesquioxyde de bore* (*anhydride borique*) obtenu se présente sous forme d'une masse vitreuse, incolore, assez réfractaire.

A l'air B_2O_3, très hygroscopique, attire l'humidité. Il se dissout dans l'eau avec formation de l'*acide borique*:

$$B_2O_3 + 3H_2O = 2H_3BO_3$$

L'acide borique (plus exactement *orthoborique*) H_3BO_3 est constitué de cristaux incolores. Chauffé, il perd l'eau et se transforme successivement en *acide métaborique* HBO_2, puis en *acide tétraborique* $H_2B_4O_7$ et finalement en anhydride borique. La dissolution de ces corps dans l'eau s'accompagne de leur transformation en H_3BO_3.

La dissociation de l'hydrate $B(OH)_3$ en solution se déroule d'après le type acide. Toutefois, l'acide borique est très faible et, pour cette raison, il est facilement déplacé de ses sels par la plupart d'autres acides. Ses sels (les *borates*) dérivent de divers *acides polyboriques* de formule générale $xB_2O_3 \cdot yH_2O$, le plus souvent de l'acide tétraborique ($x = 2$; $y = 1$) qui est beaucoup plus fort que l'acide orthoborique.

Les sels de $H_2B_4O_7$ se forment par neutralisation de H_3BO_3 par les alcalis:

$$2NaOH + 4H_3BO_3 = Na_2B_4O_7 + 7H_2O$$

Un excès d'alcalis peut les transformer en *métaborates*:

$$2NaOH + Na_2B_4O_7 = 4NaBO_2 + H_2O$$

D'un autre côté, par action des acides forts sur les tétraborates (ou les métaborates) on provoque le déplacement de l'acide orthoborique libre:

$$Na_2B_4O_7 + H_2SO_4 + 5H_2O = Na_2SO_4 + 4H_3BO_3$$

Parmi les borates seuls se dissolvent dans l'eau les sels des métaux monovalents les plus actifs. Par suite de l'hydrolyse leurs solutions présentent une réaction fortement alcaline. Le borate le plus important est le borax (ou le borate de sodium).

Etant donné que les borates anhydres sont extrêmement stables aux effets du chauffage, à hautes températures l'acide borique déplace la plupart des autres acides de leurs sels. A ce point de vue (comme par sa faiblesse) il ressemble à l'acide silicique.

L'acide borique ($K_1 = 6 \cdot 10^{-10}$, $K_2 = 2 \cdot 10^{-13}$, $K_3 = 2 \cdot 10^{-14}$) colore les flammes en vert et présente une certaine volatilité avec la vapeur d'eau. L'acide tétraborique ($K_1 = 2 \cdot 10^{-4}$, $K_2 = 2 \cdot 10^{-5}$) peut être représenté par la formule développée suivante:

```
       O           O
      / \         / \
HO—B     B—O—B     B—OH
      \ /         \ /
       O           O
```

Un grand nombre de sels des différents acides polyboriques se rencontrent dans la nature et servent de produits de départ à la préparation des composés borés.

Le *sulfure de bore* B_2S_3 est obtenu sous forme d'une masse vitreuse, incolore, lorsqu'on chauffe le bore dans les vapeurs de soufre.

Il est totalement décomposé par l'eau en acide borique et en H_2S. Le bore ne se combine à l'azote qu'au-dessus de 1 200°. Le *nitrure de bore* BN est une poudre blanche, fusible vers 3 000° (sous pression). Au point de vue de la structure cristalline, BN est analogue au graphite.

Le *carbure de bore* B_4C se présente en cristaux noirs brillants. On l'obtient en chauffant un mélange de bore (ou de B_2O_3) en présence de charbon au four électrique. Il se distingue par son point de fusion élevé (2 550°) et par son extrême dureté (voisine de celle du diamant). Le nitrure et le carbure de bore sont caractérisés par leur haute tenue vis-à-vis des facteurs chimiques variés.

Les *halogénures de bore* de formule générale $BHal_3$ peuvent être obtenus en faisant réagir les éléments à chaud. Ce sont des corps incolores. Dans les conditions normales BF_3 est gazeux, BCl_3 entre en ébullition à +18°, BBr_3 est liquide et BI_3 solide. En solution aqueuse tous sont hydrolysés:

$$BHal_3 + 3H_2O = B(OH)_3 + 3HHal$$

Les halogénures de bore sont caractérisés par leurs réactions d'*addition* avec les molécules de divers autres corps. C'est ainsi, notamment, que le fluorure de bore forme un produit d'addition avec HF:

$$HF + BF_3 = H[BF_4]$$

Le *tétrafluoroborate d'hydrogène* (ou l'*acide tétrafluoroborique*) HBF_4 complexe n'est stable qu'en solution, ses propriétés acides étant prononcées beaucoup plus fortement que celles de HF. La plupart des sels de HBF_4 (les *tétrafluoroborates*) sont incolores et facilement solubles dans l'eau. Comme dans le cas du silicium, il ne se forme pas de dérivés analogues avec d'autres halogènes.

La structure des molécules d'halogénures $BHal_3$ peut être représentée par un triangle avec un atome B au centre. Certaines de leurs propriétés sont comparées ci-après:

Corps	BF_3	BCl_3	BBr_3	BI_3
Point de fusion (°C)	—129	—108	—47	+43
Point d'ébullition (°C)	—101	+18	+91	+210

Lorsque les halogénures de bore forment des complexes avec d'autres corps, l'atome de B joue le rôle d'un accepteur (IX, § 2). Pour cette raison, seules peuvent se combiner aux molécules $BHal_3$ les molécules qui contiennent un atome possédant une fonction de donneur assez nettement exprimée.

Dans la suite F — Cl — Br — I la tendance des molécules $BHal_3$ à la complexation baisse assez rapidement. Le trifluorure de bore est un catalyseur efficace de diverses réactions organiques. Par suite de la formation de HBF_4, l'hydrolyse de BF_3 intervient un peu différemment que dans le cas des autres halogénures de bore, selon le schéma global:

$$4BF_3 + 3H_2O = 3HBF_4 + B(OH)_3$$

Le bore ne se combine pas à l'*hydrogène*. Toutefois. lors de l'action des acides sur Mg_3B_2 il se forme en plus de H_2 libre de faibles quantités d'un mélange de *boranes* où B_4H_{10} est le constituant prédominant. Celui-ci se désintègre facilement pour donner B_2H_6 et plusieurs autres boranes plus pauvres en hydrogène.

Les boranes sont incolores et par leurs propriétés physiques ressemblent beaucoup aux hydrocarbures et aux silanes de composition analogue

C_2H_6	B_2H_6	Si_2H_6		C_4H_{10}	B_4H_{10}	Si_4H_{10}
—183	—166	—129	point de fusion (°C)	—138	—120	—91
—88	—93	—14	point d'ébullition (°C)	0	+18	+107

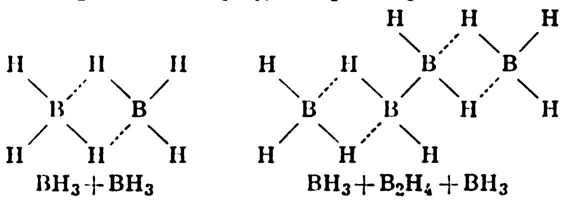
Au point de vue chimique les boranes rappellent les silanes. Tout comme ces derniers (et même à un plus fort degré encore) les boranes sont instables dans les conditions normales. Ils sont peu à peu décomposés par l'eau avec dégagement d'hydrogène:

$$B_2H_6 + 6H_2O = 6H_2 + 2H_3BO_3$$

Le mélange gazeux résultant de la décomposition de Mg_3B_2 par les acides s'enflamme spontanément à l'air. La combustion des boranes s'accompagne du dégagement d'une quantité de chaleur énorme (484 kcal/mole de B_2H_6), ce qui les rend intéressants comme carburants pour la propulsion par fusées.

Le bore étant trivalent, ses combinaisons hydrogénées devraient avoir pour formules BH_3, B_2H_4, B_3H_5, etc. Or, les boranes de cette composition sont inconnus.

Les molécules de boranes volatils sont probablement à considérer comme résultat de la combinaison mutuelle des structures à valences saturées, mentionnées plus haut, par l'intermédiaire de liaisons particulières, les *liaisons hydrogène*. C'est ainsi que la constitution de B_2H_6 et de B_4H_{10} s'exprime par les schémas suivants:



On connaît le mieux les six boranes dont les points de fusion et d'ébullition sont indiqués ci-après :

Corps	B_2H_6	B_4H_{10}	B_5H_{11}	B_5H_9	B_6H_{10}	$B_{10}H_{14}$
Point de fusion (°C)	—166	—120	—123	—47	—65	+99
Point d'ébullition (°C)	—93	+18	+63	+48	+110	+213

Tous ces boranes ont une odeur immonde et sont extrêmement toxiques.

§ 2. Aluminium. Au point de vue de l'abondance dans la nature l'aluminium occupe la quatrième place (venant après O, H et Si). La teneur de l'écorce terrestre en aluminium se chiffre par environ 5,5 % du nombre total d'atomes. L'aluminium est essentiellement concentré dans les *silico-aluminates* ou *silicates doubles* (X, § 3). Un produit de désintégration extrêmement répandu des roches constituées de silico-aluminates est l'*argile* dont la composition essentielle (correspondant à celle du *kaolin*) répond à la formule

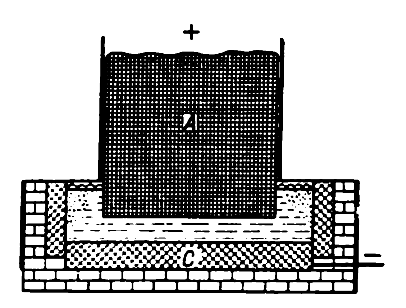


Fig. 145. Four électrique pour l'élaboration de l'aluminium

$Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$. Parmi les autres minerais les plus importants de l'aluminium se placent la *bauxite* ($Al_2O_3 \cdot xH_2O$) et la *cryolithe* ($AlF_3 \cdot 3NaF$).

L'argile est une matière première essentielle de l'industrie *céramique*. Parmi les produits céramiques *grossiers* se classent les terres cuites, les produits de briqueterie, diverses matières réfractaires (chamotte, etc.) et antiacides (clinker, etc.), la vaisselle en terre cuite (poterie), les briques émaillées, les tuiles, etc. Les produits céramiques *fins* englobent les faïences et les porcelaines.

On obtient l'aluminium élémentaire par électrolyse d'une solution de Al_2O_3 dans de la cryolithe fondue. On effectue cette opération au four électrique à des températures de 1 000°. L'oxygène se dégage à l'anode et l'aluminium à la cathode. Le métal s'accumule au fond de la cuve du four et en est évacué au fur et à mesure de l'électrolyse.

Le four pour l'élaboration de l'aluminium (fig. 145) est constitué d'une cuve en fer dont les parois internes et le fond sont garnis d'une épaisse couche de charbon *C* fonctionnant comme *cathode* pendant l'électrolyse. Comme *anode* on utilise une électrode massive en charbon *A*. Pendant la marche du four on y rajoute périodiquement Al_2O_3 à mesure qu'on fait couler le métal fondu. L'élaboration de l'aluminium demande une dépense considérable d'énergie électrique: chaque tonne de métal exige environ 20 000 kWh.

Le raffinage de l'aluminium étant très difficile, il est indispensable que les matières de départ soient suffisamment pures. On prépare artificiellement la cryolithe en dissolvant $Al(OH)_3$ et le carbonate de sodium dans du fluorure d'hydrogène :

$$3Na_2CO_3 + 2Al(OH)_3 + 12HF = 2Na_3AlF_6 + 3CO_2 + 9H_2O$$

Les bauxites naturelles qui contiennent 40 à 60 % de Al_2O_3 et encore plusieurs impuretés (comme SiO_2, Fe_2O_3, etc.) sont soumises à un traitement chimique préalable pour en isoler de l'oxyde d'aluminium suffisamment pur (contenant au maximum 0,2 % de SiO_2, 0,04 % de Fe_2O_3). Les procédés de transformation dépendent sensiblement de la composition de la bauxite de départ et sont assez compliqués.

L'aluminium est un métal blanc argenté, assez dur, de densité relative 2,7, entrant en fusion à 660° et en ébullition à 2 350°. Il est caractérisé par sa grande ductilité et sa haute conductivité électrique (égale à 0,6 de celle du cuivre), ce qui permet de l'employer dans les conducteurs électriques.

Les applications de l'aluminium sous forme d'*alliages* sont beaucoup plus étendues. Outre leurs excellentes caractéristiques mécaniques, ces alliages se distinguent par leur *légèreté*. Le plus courant est le *duralumin* (composition approximative : 94 % de Al, 4 % de Cu, 0,5 % de chacun des éléments suivants : Mg, Mn, Fe et Si). Sa valeur vient du fait qu'à égale résistance, les pièces en duralumin sont presque trois fois plus légères que les pièces en acier. Sans parler de l'industrie aéronautique où la légèreté du matériau est à la base de la construction, l'allègement des structures métalliques a une importance capitale dans de nombreux domaines industriels. Cela devient évident si l'on tient compte du fait que près du tiers de la masse totale d'un wagon à marchandises chargé est constitué des matériaux qui ont servi à construire ce wagon, tandis que dans les voitures de chemins de fer la masse « morte » atteint 95 % de la masse totale. En remplaçant ne fût ce qu'en partie, l'acier par le duralumin, on pourrait obtenir un effet technico-économique immense. C'est bien pour cette raison et aussi parce qu'on trouve dans la nature des réserves pratiquement inépuisables d'aluminium qu'on l'appelle parfois « métal de l'avenir ». Les possibilités de la substitution partielle du fer, métal de base de l'industrie moderne, par l'aluminium sont limitées par le coût relativement élevé de celui-ci.

Enfin l'aluminium est encore employé pour la fabrication des ustensiles de cuisine, etc. Entre 100 et 150°, l'aluminium devient suffisamment plastique et peut être réduit en feuilles minces de moins de 0,01 mm d'épaisseur. De telles feuilles sont largement utilisées pour la fabrication des condensateurs électriques et pour l'emballage de certains produits. Les surfaces d'aluminium affiné réfléchissent environ 90 % des radiations incidentes (non seulement du rayonnement visible mais encore des rayons infrarouges et ultraviolets). En déposant les couches d'aluminium sur du verre (par atomisation dans le vide), on peut pré-

parer ainsi des miroirs de haute qualité réfléchissant uniformément les rayons à longueurs d'onde variées. La poudre fine d'aliminium sert à préparer des peintures argentées résistantes aux intempéries. La production mondiale annuelle d'aluminium atteint actuellement 3 millions de tonnes.

A l'air l'aluminium se couvre immédiatement d'une couche d'oxyde extrêmement mince mais très dense (de 0,00001 mm d'épaisseur) qui protège le métal contre une oxydation ultérieure. Aussi sa surface présente-t-elle généralement un aspect mat et non brillant. Chauffé, l'aluminium, finement broyé, brûle énergiquement à l'air. Son interaction avec le soufre intervient de manière analogue. L'aluminium se combine au chlore et au brome dès la température ordinaire, tandis qu'à l'iode il ne s'unit qu'à chaud. A très hautes températures l'aluminium réagit directement avec l'azote et le carbone. Par contre, il n'entre pas en réaction avec l'hydrogène.

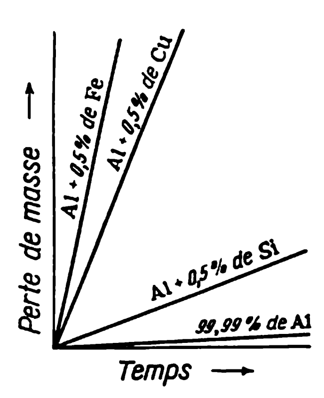


Fig. 146. Influence des impuretés sur la vitesse de dissolution de Al dans HCl

L'aluminium est tout à fait inerte vis-à-vis de l'eau. Les acides HNO_3 et H_2SO_4 très dilués ou très concentrés n'attaquent presque pas l'aluminium, alors qu'il se dissout dans ces acides moyennement concentrés. L'aluminium pur est relativement inerte par rapport au chlorure d'hydrogène, toutefois le métal technique usuel s'y dissout (fig. 146). L'aluminium est facilement soluble dans les bases fortes:

$$2Al + 2NaOH + 2H_2O = 2NaAlO_2 + 3H_2$$

Dans la série des potentiels normaux l'aluminium se place entre Mg et Zn. Dans tous ses composés stables l'aluminium est *trivalent*.

La solubilité de l'aluminium dans les bases fortes vient de la destruction de la pellicule d'oxyde protectrice:

$$Al_2O_3 + 2OH' = 2AlO_2' + H_2O$$

Etant donné que dans la série des potentiels normaux Al se place bien plus à gauche que l'hydrogène, la mise à nu de la surface du métal est aussitôt accompagnée des réactions schématiques suivantes:

$$2Al + 6H^{\bullet} \text{ (fourni par l'eau)} = 2Al^{\bullet\bullet\bullet} + 3H_2$$

$$2Al^{\bullet\bullet\bullet} + 8OH' = 2AlO_2' + 4H_2O$$

L'équilibre de la première de ces réactions se déplace continuellement à droite aux dépens de la seconde. La dissolution dans les

bases d'autres métaux actifs à hydroxydes amphotères (Sn, Zn, etc.) se déroule d'une façon analogue.

La combinaison de l'aluminium à l'*oxygène* s'accompagne d'un énorme dégagement de chaleur (399 kcal par mole de Al_2O_3), ce qui dépasse de beaucoup l'effet thermique de la réaction de nombreux autres métaux avec l'oxygène. En chauffant le mélange de l'oxyde métallique correspondant et de la poudre d'aluminium, on provoque une réaction violente qui permet d'isoler le métal libre à partir de l'oxyde considéré.

Le procédé de la réduction par Al (*aluminothermie*) s'emploie souvent pour obtenir les éléments comme Cr, Mn, V à l'état libre. On s'en sert parfois à souder des pièces en acier, notamment les aboutements des rails de tramway. Le mélange employé (la *thermite*) se compose ordinairement d'aluminium en poudre fine et de ferrite ferreux Fe_3O_4. On le met à feu à l'aide d'une amorce constituée d'un mélange de Al et de BaO_2. La réaction de base se déroule comme suit:

$$8Al + 3Fe_3O_4 = 4Al_2O_3 + 9Fe + 795 \text{ kcal}$$

La température atteinte au cours de cette réaction est de 3 500° environ.

L'*oxyde d'aluminium* (dit *alumine*) est une masse blanche, très réfractaire et insoluble dans l'eau. Al_2O_3, naturel (minéral *corindon*) ainsi qu'obtenu synthétiquement et fortement calciné, se distingue par sa dureté extraordinaire et son insolubilité dans les acides. L'oxyde d'aluminium peut passer à l'état soluble par fusion alcaline.

En raison de son extrême dureté le *corindon naturel* pollué de l'oxyde de fer est utilisé pour la fabrication des meules, des barres d'affûtage, etc. A l'état finement broyé, il sert sous le nom d'*émeri* (abrasif) à nettoyer les surfaces métalliques et à fabriquer du papier d'émeri. Dans le même but on emploie fréquemment l'oxyde d'aluminium obtenu par fusion de la bauxite (désignation technique *alundum* ou *alundon*).

Les cristaux transparents de corindon, joliment colorés par des substances étrangères (en tant qu'impuretés) sont très appréciés en joaillerie comme pierreries. Ce sont le *rubis* rouge, le *saphir* bleu, etc. A l'heure actuelle, on prépare artificiellement ces pierres par fusion et cristallisation subséquente de Al_2O_3 en présence d'impuretés appropriées.

Etant donné l'insolubilité de Al_2O_3 dans l'eau, l'*hydroxyde d'aluminium* $Al(OH)_3$ ne peut être obtenu que d'une façon indirecte à partir des sels. C'est un précipité blanc gélatineux et volumineux, pratiquement insoluble dans l'eau, mais soluble facilement dans les acides et les bases fortes. L'hydroxyde d'aluminium possède donc un caractère *amphotère*. Toutefois, ses propriétés basiques et surtout acides sont marquées assez faiblement. L'hy-

droxyde d'aluminium est insoluble dans un excès de l'ammoniaque NH_4OH.

Par interaction de $Al(OH)_3$ avec des bases fortes il se forme des *aluminates* correspondants:

$$Al(OH)_3 + KOH = KAlO_2 + 2H_2O$$

Les aluminates des métaux monovalents les plus actifs sont bien solubles dans l'eau, mais par suite de l'hydrolyse intense leurs solutions ne sont stables qu'en présence d'un excès suffisant d'alcali. En solutions les aluminates dérivant de bases plus faibles sont pratiquement hydrolysés à fond et, pour cette raison, ne peuvent être obtenus que par voie sèche (par fusion de Al_2O_3 avec les oxydes des métaux correspondants). La plupart des aluminates sont insolubles dans l'eau.

Les solutions aqueuses d'aluminates renferment les ions $[Al(OH)_4]'$, $[Al(OH)_5]''$ et $[Al(OH)_6]'''$. Les aluminates obtenus à partir des solutions ont probablement une constitution de même type, alors que par fusion des oxydes il se forme des sels anhydres dérivant (par leur composition) de $HAlO_2$.

$Al(OH)_3$ forme avec les acides des *sels* contenant en solution des ions incolores $Al^{\cdot\cdot\cdot}$. Les dérivés de la plupart des acides forts sont facilement solubles dans l'eau, mais ils sont assez profondément hydrolysés, aussi leurs solutions ont-elles une réaction acide. Les sels solubles de Al^{3+} et des acides faibles sont hydrolysés encore plus sensiblement.

Dans la suite des *halogénures d'aluminium*, AlF_3 se distingue fortement de ses analogues. Obtenu par voie sèche (par chauffage de Al_2O_3 dans les vapeurs de HF), le fluorure d'aluminium est une poudre cristalline, incolore, insoluble dans l'eau, n'entrant en fusion qu'à 1 040°.

Les composés de l'aluminium avec le chlore, le brome et l'iode sont incolores, facilement fusibles, extrêmement actifs. Ils se dissolvent aisément non seulement dans l'eau, mais aussi dans de nombreux solvants organiques. En solutions aqueuses ils sont tous profondément hydrolysés. Etant assez volatils dans les conditions ordinaires, $AlCl_3$, $AlBr_3$ et AlI_3 fument à l'air humide (par suite de l'hydrolyse).

Les halogénures d'aluminium forment avec les sels halogénés de plusieurs métaux monovalents les complexes des types $M_3[AlF_6]$ et $M[AlHal_4]$, Hal étant Cl, Br ou I. La tendance aux réactions d'addition est nettement prononcée chez les halogénures considérés, et notamment chez $AlCl_3$. C'est cette propriété qui permet d'employer, fort avantageusement d'ailleurs, $AlCl_3$ dans l'industrie comme catalyseur en reformage du pétrole et en synthèse organique.

On trouvera ci-après quelques constantes des halogénures d'aluminium :

Corps	AlF_3	$AlCl_3$	$AlBr_3$	AlI_3
Point de fusion (°C)	1 040	190 (pression)	98	180
Point d'ébullition (°C)	1 260	180 (sublimation)	264	386

Les densités des vapeurs de $AlCl_3$, $AlBr_3$ et AlI_3 aux températures relativement basses correspondent plus ou moins rigoureusement aux formules doubles Al_2Hal_6. La structure spatiale de ces molécules correspond à deux tétraèdres comprenant une arête commune

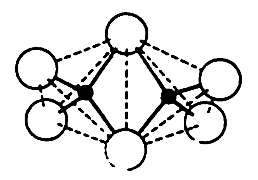


Fig. 147. Structure schématique de la molécule de Al_2Hal_6

(fig. 147). Chaque atome d'aluminium est lié à quatre atomes d'halogène, tandis que chacun des atomes centraux d'halogène est réuni aux deux atomes d'aluminium. Parmi les deux liaisons de l'halogène central l'une est hétéropolaire (IX, § 2), l'aluminium agissant comme accepteur.

Le *sulfate d'aluminium* est incolore et facilement soluble dans l'eau. Il est isolé sous forme des cristaux à 18 molécules d'eau $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$.

Le sulfate d'aluminium forme avec les sulfates de plusieurs métaux monovalents des sels complexes incolores du type $M[Al(SO_4)_2] \cdot 12H_2O$. Etant tout à fait stables à l'état solide, en solutions ces sels (appelés *aluns*) sont pratiquement dissociés à fond en ions constituants. Outre l'aluminium, les sulfates complexes du type alun sont connus pour un certain nombre d'autres métaux trivalents (E = Cr, Fe, V, etc.). Comme cations monovalents M, ils peuvent contenir K^+, Na^+, NH^+, etc.

Parmi les autres dérivés de l'aluminium il faut mentionner l'*acétate* $Al(CH_3COO)_3$ utilisé en teinturerie (comme mordant) et en médecine (pour compresses et cataplasmes). Ce sel n'est connu qu'en solution, où il est d'ailleurs fortement hydrolysé. Le *nitrate d'aluminium* est très soluble dans l'eau. Le *phosphate d'aluminium* n'est pas soluble dans l'eau (et dans l'acide acétique), mais se dissout dans les acides et bases forts.

Le *sulfure d'aluminium* Al_2S_3 peut être obtenu en faisant réagir les éléments et se présente sous forme d'aiguilles blanches (F 1 100°). L'aluminium réduit en poudre se combine à l'azote au-dessus de 800°. Le *nitrure d'aluminium* AlN est une poudre blanche, inaltérable par chauffage jusqu'à environ 2 000°, mais commençant à se désintégrer en ses éléments au-dessus de cette température. Le nitrure d'aluminium est lentement décomposé par l'eau:

$$AlN + 3H_2O = Al(OH)_3 + NH_3$$

Le *carbure d'aluminium* Al_4C_3 jaune se forme quand on chauffe un mélange intime d'oxyde d'aluminium et de charbon vers 2 000°. L'eau le décompose d'après l'équation

$$Al_4C_3 + 12H_2O = 4Al(OH)_3 + 3CH_4$$

Bien que l'aluminium ne réagisse pas chimiquement avec l'*hydrogène*, par voie indirecte on peut obtenir l'*hydrure d'aluminium*, masse blanche amorphe. C'est un produit fortement polymérisé de composition $(AlH_3)_x$. Chauffé au-dessus de 100°, l'hydrure d'aluminium se décompose en ses éléments.

§ 3. Analyse physico-chimique. Bien que les procédés d'analyse chimique ordinaire permettent d'établir la composition des corps les plus complexes, dans certains cas ils s'avèrent insuffisants. Cela vient du fait que pour établir la composition par analyse chimique, il faut *isoler* le corps étudié à l'état d'individu chimique. Si pour des raisons quelconques cette opération est impossible, les procédés d'analyse chimique deviennent eux-mêmes inapplicables.

Dans de tels cas les procédés d'exploration *physiques* peuvent rendre des services intéressants. En 1749, M. Lomonossov a indiqué qu'il était plus facile d'élucider la nature celée des corps si l'on mettait en commun les connaissances physiques avec les connaissances chimiques. En étudiant minutieusement les variations des propriétés physiques d'un système en fonction de sa composition ou des conditions extérieures, on arrive bien des fois non seulement à y détecter les transformations chimiques, mais encore à y suivre la marche de ces dernières et à obtenir des indications précises sur le caractère et la composition des corps formés. La détection et l'étude des *modifications chimiques* qui interviennent au sein d'un système par l'exploration de ses propriétés physiques constitue l'objet de l'*analyse physico-chimique*. L'exposé général de cette analyse en tant que discipline scientifique autonome a été donné par N. Kournakov en 1913.

Voyons, par exemple, quelles données on peut parfois obtenir en étudiant la *vitesse de refroidissement*. Pour déterminer cette dernière, on laisse un corps chauffé préalablement se refroidir en

notant sa température à des intervalles de temps déterminés. On porte les résultats dans un diagramme dont l'axe des abscisses représente les temps et l'axe des ordonnées, la température du corps. Les *courbes de refroidissement* ainsi obtenues servent de base aux conclusions ultérieures.

Si au cours du refroidissement d'un système ce dernier n'est pas le siège de modifications exothermiques internes, sa température baisse d'une façon ininterrompue (ce qui sur la fig. 148 est représenté par la courbe *A*). Si, par contre, de telles modifications

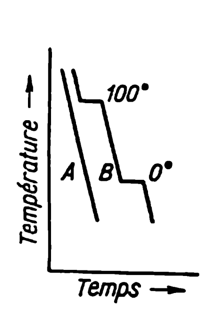


Fig. 148. Courbes de refroidissement

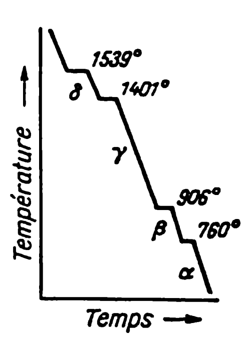


Fig. 149. Courbe de refroidissement du fer

ont lieu, on observe un certain retard dans le refroidissement du système. Considérons, à titre d'exemple, le refroidissement de la vapeur d'eau portée préalablement à 150° sous pression atmosphérique. Tout d'abord il se poursuit d'une façon régulière, mais à 100° la vapeur commence à se condenser en donnant de l'eau liquide, ce qui s'accompagne d'un dégagement de chaleur, et l'on note un *palier* sur la courbe de refroidissement (fig. 148, la courbe *B*), pendant un certain intervalle (tant que la formation de l'eau continue) la température reste invariable, c'est-à-dire que la courbe devient parallèle à l'axe des abscisses. Ensuite, de 100° à zéro l'eau liquide continue à se refroidir progressivement et la courbe redescend d'une façon ininterrompue. A 0° l'eau commence à se congeler, ce qui s'accompagne de nouveau d'un dégagement de chaleur. Sur la courbe de refroidissement ce phénomène est marqué par une nouvelle *halte*, c'est-à-dire par un palier parallèle à l'axe des abscisses pendant le laps de temps nécessaire à la congélation de toute l'eau en présence. Le refroidissement de la glace se poursuit à nouveau régulièrement.

Si l'étude de la courbe de refroidissement de l'eau n'offre en principe rien de nouveau, dans certains autres cas il peut en être

tout autrement. C'est ainsi que le premier palier sur la courbe de refroidissement du fer en fusion (fig. 149) correspond au passage de Fe à l'état solide vers 1 539°, tandis que la présence sur cette courbe de trois autres paliers indique des phénomènes dus au dégagement de chaleur qui intervient dans le fer solide. De tels phénomènes ne peuvent être que des transformations d'une variété allotropique dans une autre. La courbe de refroidissement permet par conséquent de conclure à l'existence de *quatre variétés allotropiques du fer*: α, β, γ et δ. Cette courbe définit simultanément

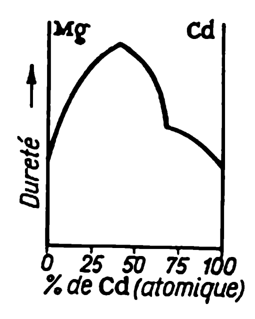


Fig. 150. Dureté des alliages Mg-Cd

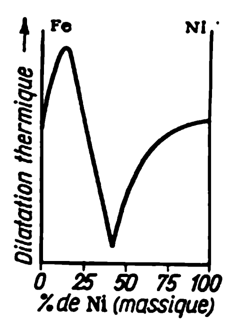


Fig. 151. Dilatation thermique des alliages Fe-Ni

et avec précision les domaines de leur stabilité. Ainsi que le montrent les recherches plus détaillées, les quatre variétés existent effectivement et se distinguent par certaines de leurs propriétés. Il est évident que leur détection par les procédés ordinaires de l'analyse chimique est tout à fait impossible.

Très souvent les procédés d'analyse physico-chimique sont appliqués à l'étude de *systèmes binaires* (c'est-à-dire constitués de *deux* corps). La méthode générale dont on se sert alors consiste à évaluer quantitativement une certaine ou plusieurs propriétés du système en fonction de sa composition. Cette étude conduit à l'établissement du diagramme sur lequel on porte en abscisses la *composition* et en ordonnées, la *propriété*. La propriété à déterminer dépend des buts que l'on se pose en étudiant le système ainsi que du caractère de ce dernier. On peut choisir à ce titre la tension de vapeur, le point de fusion, la conductivité électrique, la viscosité, la dureté, etc. Les exemples de diagrammes de ce genre sont représentés fig. 150 et 151 qui montrent que le caractère des variations des propriétés en fonction de la composition peut être assez compliqué. Au point de vue pratique les plus importants sont les diagrammes *composition-tension de vapeur* et *composition-point de fusion*.

Les diagrammes du premier genre peuvent fournir des indications importantes sur la complexation, la composition et la stabilité des complexes. Cela se rapporte notamment aux hydrates cristallisés. Par exemple, le sulfate de cuivre (fig. 152) ne forme que trois hydrates cristallisés (à 1, 3 et 5 molécules d'eau).

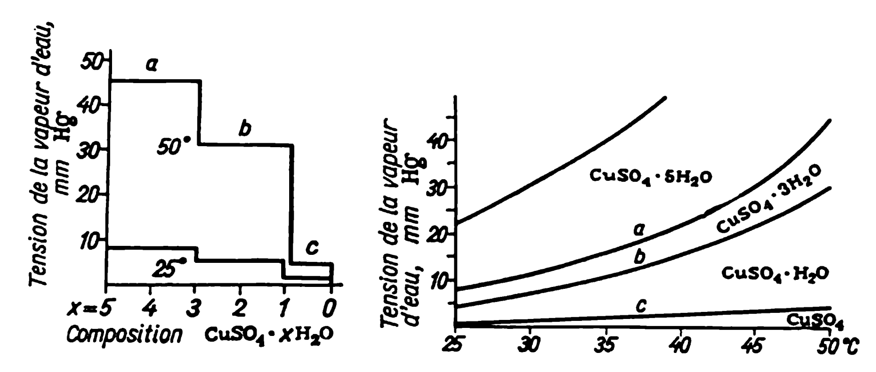


Fig. 152. Hydrates cristallisés de $CuSO_4$

Fig. 153. Domaines de stabilité des variétés hydratées de $CuSO_4$

La dissociation de chacun d'eux correspond (à une température donnée) à une tension de vapeur d'eau bien déterminée:

		25°	50°
a) $CuSO_4 \cdot 5H_2O \rightleftarrows CuSO_4 \cdot 3H_2O + 2H_2O$	(vapeur)	7,8 mm Hg	45 mm Hg
b) $CuSO_4 \cdot 3H_2O \rightleftarrows CuSO_4 \cdot H_2O + 2H_2O$	»	4,7 » »	31 » »
c) $CuSO_4 \cdot H_2O \rightleftarrows CuSO_4 + H_2O$	»	0,8 » »	4,5 » »

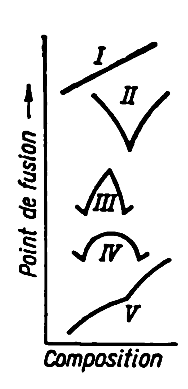
Pour cette raison, lors de la déshydratation des hydrates cristallisés la tension de vapeur d'eau varie non régulièrement, mais par sauts brusques. Si l'on déshydrate $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ à 50°, la tension demeure égale à 45 mm tant qu'il reste une quantité *si petite soit-elle* d'hydrate à cinq molécules d'eau non décomposé. La tension de vapeur tombe ensuite immédiatement jusqu'à 31 mm, etc. (fig. 152).

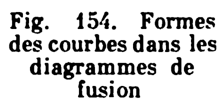
Aussi seuls abandonnent leur eau de cristallisation (c'est-à-dire deviennent *efflorescents*) les hydrates cristallisés qui se trouvent dans un milieu où la tension de vapeur d'eau dépasse sa pression partielle dans l'air. Si la pression partielle de l'eau à 25° est 12 mm. $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ en contact avec cette atmosphère ne perd pas son eau de cristallisation, alors que c'est le contraire qui se passe graduellement avec $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ (tension de vapeur d'eau 19 mm). Les domaines de stabilité des diverses variétés hydratées de $CuSO_4$

sont représentés fig. 153. La courbe supérieure correspond à la tension de la vapeur d'eau qui règne au-dessus d'une solution saturée de sulfate de cuivre. Dans les conditions correspondant au domaine disposé au-dessus de cette courbe, le cristal $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ va devenir *déliquescent*.

On se sert très fréquemment de *diagrammes composition-température de fusion*. La partie de l'analyse physico-chimique consacrée à leur étude est souvent appelée *analyse thermique* et les diagrammes de ce genre s'appellent *diagrammes de fusion*.

Les formes les plus typiques des courbes de fusion pour les systèmes binaires sont indiquées fig. 154. La courbe *I* correspond à un cas assez rare où la température de fusion d'un mélange de deux corps pour une composition quelconque est comprise entre leurs points de fusion propres. Par contre, la courbe *II* correspond au cas le plus commun où le point de fusion de chacun des deux corps baisse quand on lui ajoute l'autre corps. Le point du diagramme qui correspond dans un tel système à la température de fusion *la plus basse* s'appelle *point eutectique*. On obtient un tel diagramme pour le système Cd-Bi (fig. 155).




Fig. 154. Formes des courbes dans les diagrammes de fusion

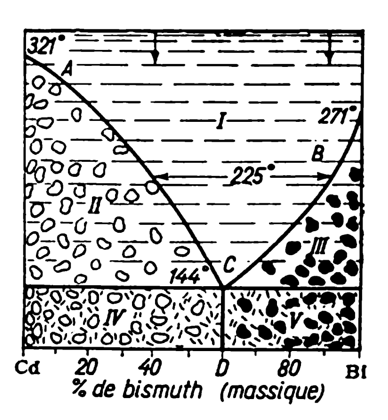


Fig. 155. Diagramme de fusion du système Cd-Bi

Pour mieux comprendre l'interprétation des diverses courbes et zones de diagrammes de fusion, examinons un peu plus en détail le diagramme de la fig. 155. Supposons qu'on refroidisse, par exemple, un alliage fondu à 40 % de Bi. A 225° les cristaux de *cadmium* commencent à s'en séparer. Pour cette raison, la composition de la partie liquide s'enrichissant en bismuth variera au cours du refroidisse-

ment suivant la branche inférieure de la courbe AC. De la même manière si l'on refroidit jusqu'à 225° un alliage à 90 % de Bi, il va déposer des cristaux de *bismuth*, et la composition du liquide suivra la branche inférieure de la courbe BC. Il s'ensuit donc que la courbe AC représente l'équilibre entre l'alliage en fusion et le cadmium, alors que la courbe BC figure l'état d'équilibre entre l'alliage en fusion et le bismuth. Une fois atteinte la température du point eutectique C (144°), le liquide constitué approximativement de 40 % de Cd et de 60 % de Bi se prend en masse en formant

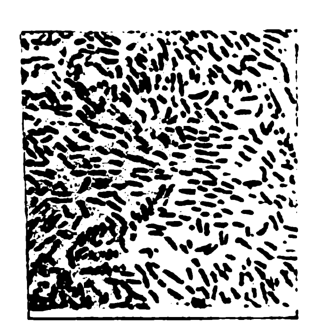



Fig. 156. Aspect des éprouvettes polies de métal pur et de mélange eutectique après attaque par l'acide

un mélange de cristaux extrêmement fins de Cd et de Bi dit *mélange* (ou *alliage*) *eutectique*. Au-dessous de 144° l'alliage de Bi et Cd ne peut exister à l'état liquide quel que soit le rapport entre ces deux éléments.

Si l'on refroidit au-dessous de 144° un mélange contenant 40 % de Cd et 60 % de Bi (ligne CD), la composition de la phase solide en formation sera la même que dans le cas de l'alliage en fusion, c'est-à-dire que cette phase représentera le mélange eutectique pur. Pour les autres rapports des métaux l'eutectique contiendra de plus gros cristaux de Cd ou de Bi. Ainsi que le montre schématiquement la fig. 155 le domaine *I* correspond aux contitions de stabilité de l'alliage liquide, *II* à celles du mélange de ce dernier et de cristaux de cadmium, *III* à celles du mélange d'alliage liquide et de cristaux de bismuth, *IV* à celles du mélange eutectique et de cristaux de Cd et, enfin, *V* à celles du mélange d'eutectique et de cristaux de Bi.

Dans l'étude des métaux et des alliages on observe souvent leurs échantillons au microscope. Pour des examens, qui constituent l'objet de la *métallographie*, on fait subir à la surface de l'éprouvette un traitement préalable: rectification, polissage, attaque par les acides, etc. Les images vues au microscope sont très variées (fig. 156).

Les métaux purs sont caractérisés par une surface polie constituée d'agglomérations de cristaux relativement *gros* de croissance irrégulière. L'existence entre eux de limites visibles sur la partie polie est due à l'orientation variée de ces cristaux et à l'isolement au cours de la cristallisation du métal d'une partie d'impuretés. La surface polie de l'éprouvette présente un caractère tout à fait différent dans le cas du mélange eutectique : cette surface se compose de cristaux extrêmement *fins* des deux constituants. Lors

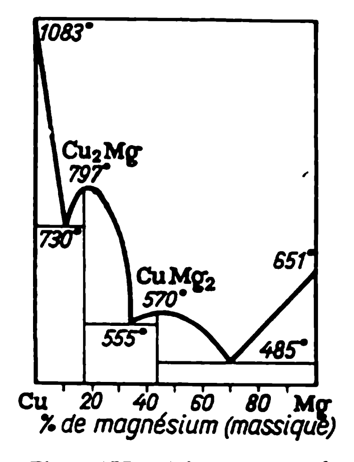


Fig. 157. Diagramme de fusion du système Cu-Mg

Fig. 158. Diagramme de fusion du système Au-Pb

de la solidification d'alliages binaires de composition intermédiaire on aperçoit en même temps sur la partie polie de l'éprouvette le mélange eutectique et les cristaux de l'un des constituants, ce qui correspond en particulier aux domaines *IV* et *V* (fig. 156).

Si par interaction de deux corps quelconques il se forme une *combinaison chimique*, on observe un *maximum* sur la courbe de fusion pour la composition correspondante. Dans les cas où le corps en formation ne se dissocie pas en ses constituants à sa température de fusion (d'après le schéma $AB \rightleftarrows A + B$), ce maximum est très accusé (*III*, fig. 154). Si la dissociation a lieu, il prend une forme moins accusée (*IV*), et cela d'autant plus que le corps considéré est plus fortement dissocié. La fig. 157 montre que dans le système Cu-Mg il se forme deux composés, le deuxième étant moins stable. Le diagramme de fusion complet du système considéré se présente en quelque sorte comme une combinaison de trois diagrammes isolés : Cu-Cu_2Mg, ensuite Cu_2Mg-$CuMg_2$ et enfin $CuMg_2$-Mg.

Lorsqu'il se forme un composé instable qui se dissocie totalement avant d'avoir atteint son point de fusion vrai, la courbe de

fusion présente des *points anguleux* (V. fig. 154). Un tel point correspond à la température de décomposition d'un corps dont on peut évaluer la composition en extrapolant la branche inférieure de la courbe jusqu'à son maximum. C'est ainsi que le caractère des courbes du système Au-Pb (fig. 158) témoigne de la formation de deux composés instables correspondant aux formules les plus simples Au_2Pb et $AuPb_2$.

Comme on le voit d'après tout ce qui précède les diagrammes de fusion permettent non seulement de déceler l'existence de certaines combinaisons entre les métaux (ou autres corps), mais encore de tirer des conclusions sur leur stabilité.

La composition des combinaisons *intermétalliques* n'est pas, dans la plupart des cas, en relation marquée avec les valences usuelles des éléments ainsi qu'on le voit par confrontation de certains dérivés du type AB_x :SbSn, $NiBi_2$, $PbPd_3$, $LaAl_4$, $MgZn_5$, $RbHg_6$, KCd_7, $AuZn_8$, KHg_9, $CaZn_{10}$, KCd_{11}, $NaZn_{12}$. Pour un même couple d'éléments on observe souvent la formation de plusieurs combinaisons intermétalliques.

Il n'existe pas jusqu'ici de théorie générale expliquant la composition de ces combinaisons et indiquant les limites de leur formation. On a seulement remarqué que les termes d'une même série d'éléments analogues (par exemple Zn, Cd et Hg) ne forment généralement pas de telles combinaisons entre eux.

Pour la formation des combinaisons intermétalliques il faut donc qu'il y ait une plus grande divergence entre les propriétés des deux éléments que celle observée dans les séries des analogues. Toutefois, cette divergence peut être dans certains cas peu sensible. C'est ainsi que Mg forme des combinaisons avec le calcium ($CaMg_2$) et avec le zinc (MgZn, $MgZn_2$, $MgZn_5$).

Certaines combinaisons intermétalliques trouvent des applications pratiques immédiates. C'est ainsi qu'on prépare la masse pour le plombage des dents en mélangeant avec du mercure de la poudre de Ag_2Zn. Le durcissement subséquent du « plomb » est dû à la réaction suivante:

$$Ag_3Sn + 4Hg = Ag_3Hg_4 + Sn$$

On observe des courbes d'allure différente dans les diagrammes de fusion au cas où les deux constituants du système se mélangeraient non seulement à l'état liquide mais encore à l'état solide en formant des *solutions solides*. Cela a lieu notamment dans les cas où les particules des deux constituants peuvent se substituer mutuellement dans le réseau cristallin (en donnant des *cristaux mixtes*). Grâce à cette substitution chaque cristal contient des particules des deux constituants et l'ensemble de la phase solide constitue un système *homogène* et non hétérogène comme dans le cas du mélange eutectique.

La principale complication qu'introduit la formation des solutions solides tient à ce que dans l'intervalle des concentrations qui leur correspond, la solidification du liquide et la fusion de la phase solide (de même composition) interviennent à des températures *différentes*. Il s'ensuit qu'au lieu d'une seule courbe le diagramme en compte deux : celle de solidification dite *solidus* et celle de fusion dite *liquidus*.

L'exemple le plus simple d'un système rendu plus compliqué par la formation des solutions solides est le système Ag-Au

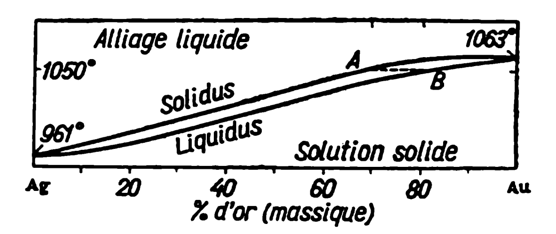


Fig. 159. Diagramme de fusion du système Ag-Au

(fig. 159). Le domaine entre les deux courbes correspond à la coexistence de l'alliage liquide et des cristaux mixtes. Pour les compositions globales des mélanges et les températures correspondant à ce domaine, la composition de l'alliage liquide correspond toujours aux points du solidus, tandis que la composition des cristaux mixtes, aux points du liquidus.

Si on refroidit un alliage contenant 70 % de Au, à 1 050° (point A) il commencera à déposer des cristaux mixtes dont la première portion contiendra 80 % de Au (point B). D'un autre côté, lorsque la solution solide à 80 % de Au (point B), portée à 1 050°, commencera à fondre, les premières portions de liquide contiendront 70 % de Au (point A). Ainsi, au cours de la fusion ou de la solidification, la composition de la phase liquide et de la phase solide variera constamment. Les conductivités électrique et thermique de la solution solide de deux métaux sont en général inférieures à celles de chacun de ses deux constituants pris séparément. Par contre, sa dureté est plus élevée.

L'histoire de l'analyse physico-chimique confirme d'une façon éclatante ce principe fondamental que les progrès des théories scientifiques sont essentiellement stimulés par les intérêts pratiques. Son procédé de base qu'est l'analyse thermique est né pour répondre aux besoins pressants de la métallurgie. Par la suite ce procédé a commencé à être employé pour la résolution des problèmes posés par les industries chimique, céramique, etc.

En résolvant les problèmes industriels, l'analyse physico-chimique a fourni beaucoup de renseignements précieux pour la chimie, notamment sur les types de combinaisons intermétalliques, la stabilité des complexes, etc. L'analyse physico-chimique a de nombreuses applications non seulement en chimie, mais encore dans ses domaines connexes.

§ 4. **Sous-groupe du gallium.** La teneur de l'écorce terrestre en chacun des termes du sous-groupe considéré diminue quand on passe du *gallium* ($4 \cdot 10^{-4}$ %) à l'*indium* ($2 \cdot 10^{-6}$ %) et au *thallium* ($8 \cdot 10^{-7}$ %). Les trois éléments sont extrêmement disséminés, et l'on ne connaît pas de minerais qui en soient riches. Par contre, de faibles quantités de leurs composés accompagnent de nombreux minerais métallifères, notamment de Zn. On isole Ga, In, Tl des résidus de traitement de ces minerais.

A l'état libre le gallium, l'indium et le thallium sont des métaux fusibles, blanc argenté. Leurs principales constantes sont confrontées ci-après:

Propriétés	Ga	In	Tl
Densité relative	5,9	7,3	11,9
Point de fusion (°C)	30	156	303
Point d'ébullition (°C)	2 240	2 000	1 460
Conductivité électrique (Hg = 1)	2	11	5

La dureté du gallium est voisine de celle du plomb, In et Tl sont encore plus mous.

A l'air le gallium est inaltérable, l'indium et le thallium s'oxydent lentement en surface. Chauffés, les trois éléments se combinent énergiquement à l'oxygène et au soufre. Ils réagissent avec le chlore et le brome dès la température ordinaire, tandis qu'avec l'iode cette réaction n'intervient qu'à chaud. Disposés dans la série des potentiels normaux aux environs du fer, Ga, In et Tl sont solubles dans les acides.

La valence ordinaire de l'indium et du gallium est égale à *trois*. Le thallium forme deux types de dérivés dans lesquels il est *mono-* et *trivalent*.

Les *oxydes* de gallium et de ses analogues, Ga_2O_3 blanc, In_2O_3 jaune et Tl_2O_3 brun, sont insolubles dans l'eau. Les *hydroxydes* $E(OH)_3$ qui leur correspondent (et qui peuvent être obtenus à partir de leurs sels) sont des précipités gélatineux, pratiquement insolubles dans l'eau, mais se dissolvant aisément dans les acides. Les hy-

droxydes blancs de Ga et de In sont également solubles dans des solutions de bases fortes avec formation de *gallates* et d'*indates* analogues aux aluminates. Ils présentent par conséquent des caractères *amphotères*, les propriétés acides étant mieux accusées chez $Ga(OH)_3$ que chez $Al(OH)_3$ et celles-ci de $In(OH)_3$ étant plus faibles. C'est ainsi qu'outre les alcalis forts, $Ga(OH)_3$ est soluble dans des solutions concentrées de NH_4OH. Par contre $Tl(OH)_3$ brun-rouge ne se dissout pratiquement pas dans les bases.

Les ions $Ga^{\cdots}$ et $In^{\cdots}$ sont incolores, l'ion $Tl^{\cdots}$ est légèrement jaunâtre. Les sels de la plupart des acides qui en dérivent se dissolvent facilement dans l'eau, mais sont fortement hydrolysés par cette dernière.

Alors que les dérivés de valences inférieures de Ga et de In ne sont pas caractéristiques de ces métaux, pour le thallium au contraire les dérivés les plus typiques sont ceux où il est monovalent. Il s'ensuit que les sels de Tl^{3+} possèdent des propriétés oxydantes nettement prononcées.

L'*hémioxyde de thallium* (ou *oxyde thalleux*) Tl_2O se forme quand on fait réagir les éléments à hautes températures. Il se présente sous forme d'une poudre noire hygroscopique. Tl_2O réagit avec l'eau en donnant l'*hydroxyde thalleux* TlOH jaune qui par chauffage perd facilement l'eau et se retransforme en Tl_2O.

L'hydroxyde thalleux est facilement soluble dans l'eau et se comporte comme une *base forte*. Les sels qui en dérivent sont pour la plupart incolores et cristallisent anhydres. Le chlorure, le bromure et l'iodure sont presque insolubles, de nombreux autres sels de Tl se dissolvent facilement. Les dérivés de TlOH et des acides faibles ont en solution une réaction basique en raison de l'hydrolyse. Sous l'action d'oxydants forts (de l'eau de chlore, etc.) le thallium monovalent s'oxyde en métal trivalent.

Par les propriétés des éléments et de leurs composés, le sous-groupe du gallium présente de nombreuses analogies avec le sous-groupe du germanium. Pour Ge et Ga c'est la valence supérieure qui est la plus stable, pour Pb et Tl c'est par contre le cas de la valence inférieure. Les caractères chimiques des hydroxydes dans les suites Ge — Sn — Pb et Ga — In — Tl varient d'une façon identique, etc. Parfois on rencontre même une ressemblance plus subtile comme la faible solubilité des sels halogénés (Cl, Br, I) aussi bien de Pb que de Tl. Et cependant il existe aussi entre les éléments des deux sous-groupes des différences importantes (dues en partie à leurs différences de valence). C'est ainsi que le caractère acide des hydroxydes de Ga et de ses analogues est prononcé beaucoup plus faiblement que celui des éléments correspondants du sous-groupe du germanium, à l'opposé de PbF_2, le fluorure de thallium est très soluble, etc.

§ 5. **Sous-groupe du scandium.** Outre les termes proprement dits de ce sous-groupe, le *scandium*, l'*yttrium*, le *lanthane* et l'*actinium*, on y rattache les éléments ayant des numéros atomiques de 58 et 71 dits *lanthanides* ainsi que les éléments des numéros 90 et au-dessus dits *actinides*. Ces deux séries d'éléments seront étudiées séparément aux §§ 6 et 7.

Les teneurs de l'écorce terrestre en éléments du sous-groupe considéré sont les suivantes: $2\cdot10^{-4}$ % pour Sc, $5\cdot10^{-4}$ % pour Y, $2\cdot10^{-4}$ % pour La, $5\cdot10^{-15}$ % pour Ac. Les minerais riches en ces éléments sont très rares. Certains éléments du sous-groupe du scandium et leurs dérivés ne trouvent pas encore d'applications. Il est à noter que les combinaisons de l'actinium n'ont presque pas été étudiées. Les renseignements parcimonieux dont on dispose montrent qu'il présente des analogies très marquées avec le lanthane.

On n'a réussi jusqu'ici à isoler dans un état plus ou moins pur (par électrolyse de $LaCl_3$ fondu) que le *lanthane* dont les propriétés ont été étudiées d'une façon assez détaillée. C'est un métal blanc, de densité relative 6,2, un peu plus dur que l'étain, à point de fusion de 826° et à point d'ébullition voisin de 1 800°. La conductivité électrique du lanthane est environ deux fois plus grande que celle du mercure.

Le lanthane est doué d'une grande réactivité chimique. Il décompose lentement l'eau avec dégagement d'hydrogène, se dissout facilement dans les acides et à chaud réagit énergiquement avec tous les éléments non métalliques typiques.

Les propriétés de Sc et de Y, pour autant qu'elles sont connues, ressemblent beaucoup à celles du lanthane. Dans toutes leurs combinaisons le scandium et ses analogues sont exclusivement *trivalents*.

Les oxydes de Sc, Y et La sont des poudres blanches très réfractaires, pratiquement insolubles dans l'eau. Ils se combinent facilement à cette dernière en donnant des hydroxydes blancs de formule générale $E(OH)_3$.

Les *hydroxydes* de scandium et de ses analogues sont également presque insolubles. Tous présentent un caractère *basique* s'exprimant assez faiblement dans le cas de $Sc(OH)_3$, mais augmentant rapidement dans la suite Sc — Y — La, si bien que $La(OH)_3$ est déjà une base *forte*.

Les ions $Sc^{\cdots}$, $Y^{\cdots}$ et $La^{\cdots}$ sont incolores. Parmi les *sels* des acides ordinaires qui leur correspondent, les *chlorures*, *nitrates* et *acétates* sont très solubles, par contre, les *fluorures*, *carbonates* et *phosphates* sont peu solubles dans l'eau. La solubilité des *sulfates* diminue rapidement quand on passe de Sc à La (cette solubilité étant plus faible à des températures élevées). Le caractère basique des hydroxydes se renforçant rapidement dans la suite

Sc — La, l'hydrolyse des sels dans cette même suite devient beaucoup plus faible.

Par les propriétés chimiques des éléments et de leurs composés le sous-groupe du scandium rappelle celui du titane. Dans le sous-groupe même son terme moyen, l'yttrium, est plus proche par ses propriétés chimiques du lanthane que du scandium.

Parmi les deux sous-groupes du groupe III c'est le sous-groupe du scandium qui a le plus d'analogies avec les éléments typiques (B, Al). Ce phénomène se manifeste en particulier par la variation régulière des chaleurs de formation des oxydes supérieurs dans toute la suite B — La, une régularité de ce genre étant absente dans la suite B — Tl, ainsi qu'on le voit d'après les données suivantes (kcal/mole de E_2O_3):

Tl	In	Ga	Al	B	Al	Sc	Y	La
120	240	256	399	345	399	410	440	457

§ 6. Série (famille) des lanthanides. Ainsi qu'on l'a déjà noté au paragraphe précédent, 14 éléments apparentés entre eux et réunis sous le nom de *série* (ou *famille*) *des lanthanides* se rattachent directement au lanthane (voir tableau p. 396).

Les deux couches électroniques externes dans les atomes de presque tous les lanthanides sont constituées d'une façon identique, seule la *troisième* couche subit des modifications, son nombre d'électrons augmentant de 18 à 32 quand on passe de La à Lu. Les propriétés chimiques des éléments étant liées essentiellement à la structure des couches électroniques *externes*, la variation du nombre d'électrons dans la troisième couche ne les influence qu'assez faiblement. Il s'ensuit que *tous les lanthanides se ressemblent au point de vue de leurs propriétés chimiques* et sont en quelque sorte les termes d'une « série homologue » du lanthane.

Les lanthanides sont très disséminés dans la nature et s'accompagnent toujours, associés encore au lanthane et à l'yttrium. Leurs teneurs relatives dans l'écorce terrestre sont représentées fig. 160 (on prend pour unité la teneur en cérium qui est de 0,0005 %). Les lanthanides à charges positives *impaires* des noyaux sont moins répandus dans la nature que leurs proches voisins à charges *paires*. Bien que la teneur en presque tous les lanthanides de l'écorce terrestre soit bien supérieure à celle en éléments ordinaires, comme l'iode et le mercure, leur utilisation pratique reste encore très insignifiante. L'une des causes en est la difficulté d'isoler ces éléments à l'état pur due à l'extrême ressemblance de leurs propriétés.

Tous les lanthanides sont, en général, *trivalents*. Le cérium donne, en outre, un certain nombre de dérivés dans lesquels il est *tétravalent*. On connaît aussi les oxydes de Pr et de Tb tétravalents ainsi que

Cérium		Praséodyme		Néodyme		Prométhium		Samarium		Europium		Gadolinium	
58	2	*59*	2	*60*	2	*61*	2	*62*	2	*63*	2	*64*	2
	8		8		8		8		8		8		9
Ce	20	**Pr**	21	**Nd**	22	**Pm**	23	**Sm**	24	**Eu**	25	**Gd**	25
	18		18		18		18		18		18		18
	8		8		8		8		8		8		8
140,12	2	140,907	2	144,24	2	[145]	2	150,35	2	151,96	2	157,25	2
Terbium		**Dysprosium**		**Holmium**		**Erbium**		**Thulium**		**Ytterbium**		**Lutécium**	
65	2	*66*	2	*67*	2	*68*	2	*69*	2	*70*	2	*71*	2
	8		8		8		8		8		8		9
Tb	27	**Dy**	28	**Ho**	29	**Er**	30	**Tm**	31	**Yb**	32	**Lu**	32
	18		18		18		18		18		18		18
	8		8		8		8		8		8		8
158,924	2	162,50	2	164,930	2	167,26	2	168,934	2	173,04	2	174,97	2

plusieurs sels de Sm, Eu et Yb divalents. Toutefois, ces composés sont beaucoup moins caractéristiques des éléments considérés que les dérivés dans lesquels ils sont trivalents. Les valences des lanthanides et de leurs proches voisins de la période VI sont confrontées

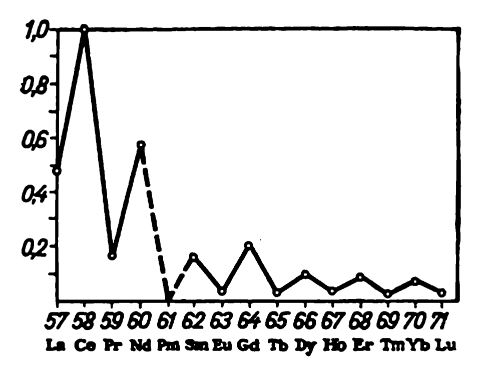


Fig 160. Abondance relative de la croûte terrestre en lanthanides

fig. 161 (les dimensions relatives des points donnant l'idée du caractère spécifique de l'état de valence de l'élément considéré).

On n'a isolé dans un état plus ou moins pur que Ce, Pr, Nd, Sm et Eu. Par leurs propriétés ils sont proches du lanthane (alors que les autres lanthanides ressemblent plus à l'yttrium).

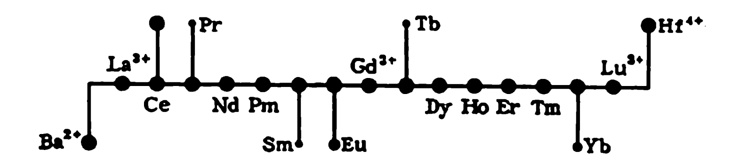


Fig. 161. Valences des lanthanides et de leurs proches voisins

Les *oxydes* des lanthanides sont des poudres réfractaires, insolubles dans l'eau, mais se combinant énergiquement à celle-ci avec formation d'hydroxydes. Les oxydes de Ce, Gd, Yb et Lu sont incolores, alors que les autres ont des couleurs caractéristiques : Eu, Tb et Er sont roses, Sm, Dy et Ho, jaunes, Pr et Tm, verts, Nd, bleu clair.

Les hydroxydes $E(OH)_3$ sont presque insolubles dans l'eau. Tous ne présentent qu'un caractère *basique*. Par l'intensité de ce dernier on peut disposer les hydroxydes des lanthanides dans une suite qui coïncide avec celle des rayons ioniques des mêmes éléments:

Affaiblissement des propriétés basiques de $E(OH)_3$ →

Elément...	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Sc
Rayon ionique (Å)...	1.22	1.18	1.16	1.15		1.13	1.13	1.11	1.09	1.07	1.05	1.04	1.04	1.00	0.99	0.83

→ Diminution du rayon de l'ion E^{3+}

La position de $Y(OH)_3$ qui occupe dans cette suite une place entre les hydroxydes de Dy et de Ho correspond également à la valeur du rayon de Y^{3+} (1,06 Å). Au point de vue des considérations exposées plus haut (V, § 5), pareille relation entre les propriétés de $E(OH)_3$ et les rayons ioniques E^{3+} est tout à fait compréhensible. Conformément à leur caractère basique, les hydroxydes des lanthanides ne se dissolvent pas dans les alcalis, mais réagissent facilement avec les acides.

Les *sels* des lanthanides ressemblent bien par leurs propriétés aux sels correspondants de La et de Y. La coloration des ions $E^{\cdot\cdot\cdot}$ est ordinairement la même que celle des oxydes (exception faite pour $Nd^{\cdot\cdot\cdot}$ qui est rose). Pour les dérivés du prométhium comme $Pm(NO_3)_3$ et $PmCl_3$ ce sont respectivement des couleurs caractéristiques rose et jaune.

C'est $Ce(NO_3)_3$ qui trouve surtout des applications pratiques (dans la fabrication de becs Auer). Une différence importante entre le cérium et les autres lanthanides réside dans la stabilité de son oxyde supérieur et de certains dérivés de ce dernier. Le *dioxyde de cérium* CeO_2 jaune pâle se forme par chauffage à l'air du métal même ou de ses sels. L'*hydrate* de cérium $Ce(OH)_4$ se présente sous forme d'un précipité jaune, gélatineux. Ses propriétés basiques sont prononcées plus faiblement que celles de $Sc(OH)_3$. $Ce(OH)_4$ est presque insoluble dans les bases, mais se dissout dans les acides en formant des sels correspondants.

L'ion $Ce^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$ a une couleur orangée. Les *sels* du cérium tétravalent sont fortement hydrolysés en solution. Si en milieu *alcalin* le cérium trivalent s'oxyde facilement en métal tétravalent (l'oxygène de l'air suffit), en milieu acide, par contre, les dérivés du cérium tétravalent sont peu stables et se comportent comme des oxydants énergiques. L'interaction de $Ce(OH)_4$ avec les acides capables de s'oxyder (comme HCl) donne des sels du cérium trivalent. Il s'ensuit que le nombre de dérivés connus du cérium tétravalent est très limité.

Bien que la tétravalence du cérium dans certains de ses dérivés crée pour cet élément une position assez particulière parmi les autres lanthanides, ces derniers manifestent dans leur ensemble une grande

similitude avec les principaux éléments du sous-groupe du scandium en se rangeant d'une façon très régulière entre le lanthane et le scandium par la majorité de leurs propriétés.

§ 7. Série (famille) des actinides. La série des actinides englobe les éléments chimiques les plus lourds qui suivent immédiatement l'actinium dans la classification périodique (voir tableau p. 400).

Moyennant les procédés ordinaires on n'a découvert que le thorium, le protactinium et l'uranium. Les autres ont été obtenus par la synthèse nucléaire. Tous les actinides subissent la désintégration radioactive (III, § 2) qui se déroule le plus lentement dans le cas du thorium et de l'uranium.

L'écorce terrestre ne contient, en quantités tant soit peu notables, que Th ($6 \cdot 10^{-5}$ %) et U($2 \cdot 10^{-5}$ %), toutefois, les minerais qui en sont riches se rencontrent très rarement. Ce sont la *thorianite* $ThSiO_4$ et l'*uraninite* ou la *pechblende* $U_3O_8(UO_2 \cdot 2UO_3)$.

La teneur de l'écorce terrestre en protactinium n'est que de $8 \cdot 10^{-12}$ %. Il entre dans la composition des minerais uranifères à raison d'environ 0,3 g de Pa par 1 000 kg de U.

L'intérêt pratique de Th, U et d'autres actinides (en particulier de Pu) vient de l'utilisation de l'énergie nucléaire. Bien que la chimie de ces éléments soit activement étudiée, de nombreux résultats des recherches restent confidentiels. C'est ainsi que l'on ne connaît presque rien des propriétés de Bk et des actinides qui le suivent.

A l'état libre les éléments de la série des actinides peuvent être obtenus par électrolyse de leurs sels en fusion. Jusqu'ici n'ont été décrites d'une façon plus ou moins détaillée que les propriétés du thorium et de l'uranium, dont les constantes essentielles sont confrontées ci-après:

Elément	Densité relative	Point de fusion (°C)	Point d'ébullition (°C)	Conductivité électrique (Hg = 1)
Th	11,5	1 800	4 200	5
U	18,3	1 133	3 500	3

Les deux éléments sont des métaux blanc argenté à nuance grise (Th) ou bleuâtre (U). Ils sont assez mous et facilement usinables. D'après quelques renseignements dont on dispose, les autres actinides possèdent des propriétés physiques proches de celles de Th et de U.

Le thorium, dans les conditions normales, est inactif vis-à-vis de l'air et de l'eau, alors que l'uranium s'oxyde superficiellement et décompose lentement l'eau. L'uranium se dissout dans les acides beaucoup plus facilement que le thorium. Les bases n'attaquent pas les deux métaux.

Thorium		Protactinium		Uranium		Neptunium		Plutonium		Américium		Curium	
	2		2		2		2		2		2		2
90	10	*91*	9	*92*	9	*93*	8	*94*	8	*95*	8	*96*	9
	18		20		21		23		24		25		25
Th	32	**Pa**	32	**U**	32	**Np**	32	**Pu**	32	**Am**	32	**Cm**	32
	18		18		18		18		18		18		18
	8		8		8		8		8		8		8
232,038	2	[231]	2	238,03	2	[237]	2	[244]	2	[243]	2	[247]	2

Berkélium		Californium		Einsteinium		Fermium		Mendélévium		Nobélium		Lawrencium	
	2		2		2		2		2		2		2
97	8	*98*	8	*99*	8	*100*	8	*101*	8	*102*	8	*103*	9
	27		28		29		30		31		32		32
Bk	32	**Cf**	32	**Es**	32	**Fm**	32	**Md**	32	**No**	32	**Lr**	32
	18		18		18		18		18		18		18
	8		8		8		8		8		8		8
[247]	2	[251]	2	[254]	2	[253]	2	[256]	2	[254]	2	[257]	2

A des températures élevées les deux éléments se combinent énergiquement non seulement aux halogènes, à l'oxygène et au soufre mais aussi à l'azote et au carbone. Ils absorbent (propriété très caractéristique) des quantités importantes d'hydrogène.

Les actinides manifestent dans leurs combinaisons une bien plus grande variété de valences que les lanthanides. On trouvera ci-après les valences connues de ces éléments:

Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm
(2, 3) 4	(3, 4) 5	3, 4, 5, 6	3, 4, 5, 6	3, 4, 5, 6	2, 3 (4, 5, 6)	3

Bk	Cf
(3, 4)	(3)

Les valences les plus caractéristiques sont données en chiffres gras, alors que celles qui sont les moins caractéristiques ou peu étudiées sont mises entre parenthèses. Ainsi qu'on le voit de la confrontation ci-dessus, tout d'abord (de Th à U) on assiste à l'augmentation de la valence la plus caractéristique, alors qu'ensuite (de U à Cm) cette valence diminue.

Le berkélium ressemble par ses états de valence caractéristiques au cérium. C'est ainsi que le chlore dans le chlorure d'hydrogène n'oxyde pas Bk-III jusqu'à l'état de Bk-IV, mais cette oxydation peut être réalisée à l'aide de $NaBrO_3$ dans l'acide nitrique. Le californium et les actinides suivants n'ont été étudiés jusqu'ici qu'à l'état trivalent.

La valence maximale *six*, atteinte par les actinides est la plus stable dans le cas de l'uranium. Son oxyde supérieur UO_3 orangé porté à l'ébullition en présence d'eau se transforme en hydroxyde $UO_2(OH)_2$ ou H_2UO_4, jaune, presque insoluble. Ce dernier a un caractère amphotère avec prédominance des propriétés basiques sur les propriétés acides. Sous l'action des alcalis il ne passe pas en solution étant donné que tous les sels de H_2UO_4 (les *uranates*) sont difficilement solubles. Par contre, les acides dissolvent $UO_2(OH)_2$ avec formation de sels jaune verdâtre de l'ion UO_2^{2+} (*uranyle*). Parmi ces sels c'est le *nitrate d'uranyle* $UO_2(NO_3)_2$ qui est le dérivé le plus commun de l'uranium. Les propriétés oxydantes ne caractérisent pas les dérivés de l'uranium hexavalent. Tout comme les autres combinaisons de U, ils sont toxiques.

Les oxydes supérieurs de Np et de Pu du type EO_3 n'ont pas encore été obtenus. Les hydroxydes bruns qui leur correspondent, de formule $EO_2(OH)_2$ ou H_2EO_4, sont amphotères. Il en dérive, d'une part, les *neptunates* et les *plutonates*, et, de l'autre, les sels de *neptunyle* (NpO_2^{2+}) et de *plutonyle* (PuO_2^{2+}). On a obtenu pour U, Np et Pu des fluorures solides, mais très volatils, de formule EF_6, parmi lesquels PuF_6 est très instable. Le chlorure analogue n'est connu que pour l'uranium (UCl_6).

Dans la suite U — Np — Pu les propriétés caractéristiques de l'état hexavalent vont en diminuant. L'oxyde supérieur que l'on réussit à obtenir pour l'uranium est UO_3, pour le neptunium Np_3O_8 (ou bien $NpO_2 \cdot 2NpO_3$) et pour le plutonium PuO_2. La formation des dérivés de Np-VI et de Pu-VI en solutions n'est possible que sous l'action des oxydants les plus énergiques, le neptunium s'oxydant d'ailleurs plus facilement que le plutonium. Quant aux dérivés de Np-VI et de Pu-VI, ils agissent en milieu acide comme des oxydants si puissants qu'ils oxydent même le chlorure d'hydrogène (Np-VI, lentement, et Pu-VI, assez vite).

Les dérivés des actinides *pentavalents* sont surtout caractéristiques du *protactinium* mais aussi, en partie, de U, Np et Pu.

L'oxyde Pa_2O_5 blanc, réfractaire, se forme par chauffage de Pa dans l'oxygène. L'hydroxyde $Pa(OH)_5$ qui lui correspond est insoluble dans l'eau et a des propriétés basiques très faibles. On ne connaît qu'un petit nombre de dérivés de Pa, notamment $PaCl_5$. Les combinaisons du protactinium sont, en général, incolores.

Parmi les dérivés des autres actinides pentavalents on n'a isolé qu'un petit nombre de combinaisons d'uranium U_2O_5, UF_5 et UCl_5. La possibilité d'existence en milieux acides d'ions EO_2 a été établie pour U, Np et Pu, le plus stable étant NpO_2. A l'état pentavalent les propriétés oxydantes ne caractérisent que le plutonium.

La valence *quatre* est typique du *thorium* et joue un rôle plus ou moins important dans la chimie de plusieurs autres actinides. Dans le cas du neptunium et du plutonium la tétravalence est l'une des plus caractéristiques, alors que les combinaisons de U-IV (qui peuvent être obtenues par action de Zn en milieu acide sur les sels d'uranyle) présentent des propriétés réductrices nettement accusées. Les dérivés du thorium dans l'immense majorité sont incolores, les combinaisons des autres actinides tétravalents ayant des colorations diverses (verte dans la plupart des cas).

Les *oxydes* EO_2 sont des corps solides, pratiquement insolubles dans l'eau. Cette dernière propriété est également celle des *hydroxydes* $E(OH)_4$ qui manifestent un caractère basique. Les sels qu'ils forment avec les différents acides sont assez sensiblement hydrolysés en solutions.

L'état *trivalent* est le plus caractéristique du curium, de l'américium et, en partie, du plutonium. Les dérivés de Pu-III sont tout à fait stables en eux-mêmes, mais s'oxydent lentement en solutions sous l'action de l'oxygène de l'air. Quand on passe ensuite à Np-III et U-III, l'activité réductrice augmente au point que les combinaisons solubles de l'uranium trivalent décomposent l'eau avec déplacement d'hydrogène (c'est-à-dire, tout comme les métaux actifs, elles sont oxydées par les ions $H^{\cdot}$).

Les *hydroxydes* $E(OH)_3$ peu solubles ont un caractère basique et forment avec les acides des sels qui sont faiblement hydrolysés. Au point de vue de leur solubilité ces sels rappellent les combinaisons correspondantes des lanthanides.

En faisant agir l'amalgame de sodium (c'est-à-dire l'alliage du sodium avec le mercure) sur les solutions de composés de l'américium, ce dernier peut être réduit jusqu'à l'état *divalent*. On n'arrive à réaliser une telle réduction pour aucun autre actinide. Les solutions de Am-II manifestent de très fortes propriétés réductrices et sont rapidement oxydées par l'oxygène de l'air. Toutefois, par précipitation de $AmSO_4$ difficilement soluble l'oxydation peut être sensiblement ralentie.

Par leur comportement chimique l'américium et le curium ressemblent beaucoup aux lanthanides correspondants, l'europium et le gadolinium. En effet, les ions $Eu^{\cdots}$ et $Am^{\cdots}$ présentent une coloration rose, alors que les ions $Gd^{\cdots}$ et $Cm^{\cdots}$ sont incolores. Eu et Am peuvent être réduits à l'état divalent, tandis que Gd et Cm ne le peuvent pas. Ces analogies entre leurs propriétés prouvent une fois de plus le bien-fondé du classement des éléments chimiques les plus lourds dans la série des actinides.

XII

GROUPE II DE LA CLASSIFICATION PÉRIODIQUE

2 2	*4* **Be** 9,0122		
2 8 2	*12* **Mg** 24,312		
2 8 8 2	*20* **Ca** 40,08		
		30 **Zn** 65,37	2 18 8 2
2 8 18 8 2	*38* **Sr** 87,62		
		48 **Cd** 112,40	2 18 18 8 2
2 8 18 18 8 2	*56* **Ba** 137,34		
		80 **Hg** 200,59	2 18 32 18 8 2
2 8 18 32 18 8 2	*88* **Ra** [226]		

Le groupe II se distingue des groupes de la classification périodique considérés dans les chapitres précédents par la structure identique de la couche électronique externe des atomes de tous les éléments qui en font partie. D'un autre côté, la *deuxième couche externe* (*sous-jacente*) tout en restant saturée *diffère* chez certains éléments. Cette circonstance influe sur les propriétés des atomes et des ions correspondants tout en justifiant la subdivision des éléments qui suivent le magnésium en deux sous-groupes : celui du calcium et celui du zinc.

La présence de deux électrons dans la couche externe de tous les atomes considérés explique le manque de toute tendance tant soit peu marquée à gagner des électrons nouveaux. Par contre, on doit assister à une cession assez facile d'électrons avec formation d'ions positifs de valence maximale *deux*.

Comme pour le cas du couple B — Si, le béryllium, sous certains rapports, manifeste de grandes analogies avec le deuxième élément du groupe voisin qu'est l'aluminium.

§ 1. **Béryllium et magnésium.** Le *béryllium* (ou le *glucinium*) appartient aux éléments assez répandus : ses atomes constituent 0,001 % du nombre total d'atomes de l'écorce terrestre. La teneur en *magnésium* de cette dernière est de 1,4 %, le magnésium est donc l'un des éléments les plus abondants. Outre les différents minéraux

et roches, on trouve toujours les combinaisons du magnésium dans les eaux des océans ainsi que dans les tissus des organismes végétaux et animaux.

A part de nombreux silicates de magnésium, on trouve cet élément à la surface du globe sous forme de minerais carbonatés: la *dolomie* $CaCO_3 \cdot MgCO_3$ et la *magnésite* (ou la *giobertite*) $MgCO_3$. La première constitue parfois des chaînes montagneuses, la deuxième se rencontre sous forme d'amas très abondants. Sous les couches de diverses roches sédimentaires, concurremment avec les gisements de sel gemme, on trouve parfois des minerais de Mg à solubilité élevée, dont le plus important est la *carnallite* $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$, matière première pour la production du magnésium métallique.

On rencontre beaucoup plus rarement dans la nature des minerais de béryllium dont le plus important est le *béryl* $Be_3Al_2(SiO_3)_6$ ou $3BeO \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$. Diversement colorées par les impuretés, les variétés transparentes de béryl sont très appréciées comme pierreries. On classe parmi celles-ci les *émeraudes* vertes, les *aigues-marines* bleues, etc.

Pour obtenir Be et Mg à l'état élémentaire, on soumet à l'électrolyse leurs chlorures en fusion. Les deux métaux présentent une coloration blanche, à l'air se couvrant assez lentement d'une mince pellicule d'oxyde qui leur donne un aspect mat. Leurs constantes essentielles sont confrontées ci-après:

Elément	Densité relative	Point de fusion (°C)	Point d'ébullition (°C)	Conductivité électrique (Hg = 1)
Be	1,82	1 284	2 970 (extrapolé)	5
Mg	1,74	651	1 110	21

Le béryllium blanc grisâtre est assez dur et fragile. Le magnésium blanc argenté est beaucoup plus mou et plastique. Les deux éléments (et surtout Mg) trouvent des applications importantes soit à l'état pur, soit à l'état d'alliages avec d'autres métaux.

Parmi les alliages du magnésium on emploie le plus souvent le *magnalium* et l'*électron*. Le premier est un alliage de l'aluminium à 5-30 % de Mg, tandis que sous le nom d'électron on entend les alliages dans lesquels le magnésium est le constituant essentiel. Sa production mondiale atteint environ 150 000 tonnes par an.

Actuellement le béryllium trouve ses principales applications en chimie nucléaire.

Chauffés à l'air, Be et Mg prennent feu en donnant des oxydes EO. Ils se combinent facilement aux halogènes ainsi qu'au soufre et à l'azote (à chaud). Ces réactions s'accompagnent d'un grand

dégagement de chaleur, le magnésium réagissant plus énergiquement que le béryllium.

L'eau n'attaque pas le béryllium étant donné que ce métal se couvre d'une pellicule d'oxyde protectrice. Le magnésium ne réagit que très lentement avec l'eau froide, mais à chaud la réaction s'accélère notablement. Les deux éléments se dissolvent aisément dans des acides dilués. Ils sont *divalents* dans tous leurs composés.

Les *oxydes de béryllium* et *de magnésium* sont des poudres blanches, très réfractaires, facilement solubles dans les acides. L'oxyde de béryllium se dissout également dans les bases fortes. Les oxydes EO se combinent à l'eau en formant les *hydroxydes* $E(OH)_2$, la réaction ayant un caractère exothermique.

L'oxyde de béryllium, tout comme le métal lui-même, a une grande importance pour les unités utilisant l'énergie nucléaire. Obtenu par calcination de la magnésite naturelle, l'oxyde de magnésium (ou la *magnésie*) est une matière première importante pour la fabrication des objets réfractaires ainsi que des matériaux de construction artificiels à base de *ciment magnésien*. On obtient ce dernier en mélangeant de la magnésie préalablement calcinée et une solution aqueuse à 30 % de $MgCl_2$. Par suite de la formation de chaînes plus ou moins longues du type — Mg — O — Mg — O — Mg — (avec hydroxyles ou atomes de chlore aux extrémités) le mélange donne, au bout de quelques heures, une masse blanche, très dure.

Les hydroxydes de béryllium et de magnésium blancs et amorphes sont très peu solubles dans l'eau. La partie soluble de $Mg(OH)_2$ n'est dissociée que d'après le type basique. Par contre, $Be(OH)_2$ est amphotère et se dissocie d'après le schéma global:

$$Be^{\cdot\cdot} + 2OH' \rightleftarrows Be(OH)_2 \equiv H_2BeO_2 \rightleftarrows 2H^{\cdot} + BeO_2''$$

Etant donné les faibles propriétés acides de $Be(OH)_2$, les sels à anion BeO_2'' (les *béryllates*) sont profondément hydrolysés en solutions aqueuses. Les propriétés basiques de $Be(OH)_2$ sont marquées beaucoup plus fortement que les propriétés acides, moins cependant que celles de l'hydroxyde de magnésium qui est une base de force moyenne. En conformité avec son caractère chimique, $Be(OH)_2$ se dissout bien dans les bases fortes et les acides, $Mg(OH)_2$ n'est soluble que dans les acides.

La plupart des sels du béryllium et du magnésium se dissolvent facilement dans l'eau. Les solutions contiennent les ions $E^{\cdot\cdot}$ incolores. La présence de l'ion $Mg^{\cdot\cdot}$ confère aux liquides un goût amer, tandis que l'ion $Be^{\cdot\cdot}$ donne une saveur sucrée, happant légèrement la langue. Les sels de Be sont sensiblement hydrolysés par l'eau dès la température ordinaire, alors que ceux de Mg et des acides forts ne le sont que lorsqu'on chauffe les solutions. Toutes les combinaisons du béryllium sont très toxiques.

Les deux éléments considérés se ressemblent, en général, par leurs caractères chimiques. Leurs principales différences sont dues aux différences du rayon ionique quand on passe de Be^{2+} (0,34 Å) à Mg^{2+} (0,78 Å).

§ 2. Cristaux. Le passage des corps de la phase liquide à la phase solide peut donner lieu à deux phénomènes typiques: 1) la séparation des particules de formes déterminées et de tailles diverses et 2) la précipitation des substances en masse sans forme. Les corps solides obtenus dans le premier cas (comme le sel, le sucre) s'appellent *corps cristallisés*, alors que ceux-ci du second cas (tels la colle, le caoutchouc) portent le nom de *corps amorphes.*

Le caractère cristallin ou amorphe de la substance dépend de ses propriétés intrinsèques et des conditions dans lesquelles a lieu son passage à l'état solide. En faisant varier convenablement ces conditions, on a réussi à obtenir à l'état cristallin des corps typiquement amorphes tels le caoutchouc, la colle, etc. Des études détaillées ont montré que de nombreux autres corps considérés comme amorphes se composent en réalité de cristaux qui sont toutefois si fins qu'on ne peut les distinguer même au microscope.

Ainsi, la base de la structure de la matière à l'état solide est le *cristal.* Les dimensions de ce dernier dépendent sensiblement des conditions de cristallisation effectuée ordinairement à partir des solutions. Quand on cherche à obtenir des cristaux très fins, on refroidit rapidement une solution préalablement saturée à haute température. Par contre, si l'on désire former de gros cristaux, on abandonne la solution à la température ordinaire pour que la cristallisation se déroule graduellement, à mesure que s'évapore le solvant.

La particularité la plus caractéristique des cristaux est leur *anisotropie* (variabilité de leur résistance mécanique, de leur vitesse de dissolution, etc., suivant les différentes directions). C'est ce phénomène, notamment les différences de vitesse de la croissance de certaines faces, qui explique la multitude des formes cristallines dont les plus simples sont représentées fig. 162.

Toute la variété des formes cristallines des différents corps peut se ramener à 32 *catégories* ou *classes* qui sont réunies en six *systèmes cristallins.* La forme extérieure d'un cristal est caractérisée par son *degré de symétrie* qui est fonction de la présence ou de l'absence de certains *éléments de symétrie*: centre, plans et axes.

On entend par *centre de symétrie* un point qui divise en deux parties égales tous les segments de droites réunissant les faces extérieures du cristal et passant par ce point dans n'importe quelle direction. Notamment, le cube a (fig. 163) un centre de symétrie (*C*).

Lorsqu'un cristal présente un *plan de symétrie* (π ou *P*), une partie du cristal se rapporte à la partie opposée, tout comme un objet quelconque à son image spéculaire. Si on considère à ce point de vue le cube (fig. 163), on voit

qu'on peut y mener 3 plans de symétrie (π) par les milieux des arêtes et 6 plans de symétrie (*P*) par les sommets.

Si dans un cristal on peut tracer un *axe de symétrie* (λ ou *L*), cela signifie qu'en tournant ce cristal d'un certain angle autour de l'axe, on peut l'amener en coïncidence avec lui-même dans sa nouvelle position. L'*ordre* d'un axe est

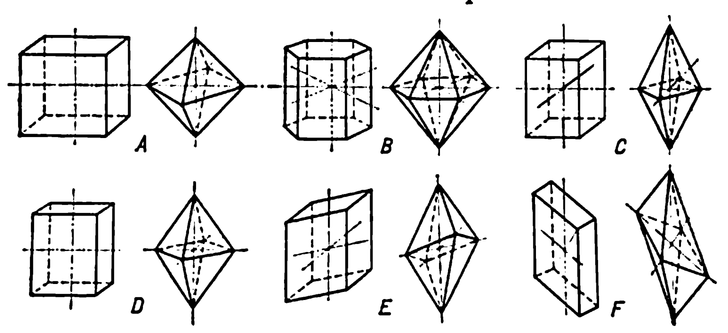


Fig. 162. Formes prismatiques et pyramidales des cristaux

défini par l'angle de rotation nécessaire pour obtenir une telle coïncidence. Il est numériquement exprimé par le quotient de la division de 360° par cet angle.

Il est évident qu'en faisant tourner une figure de 360°, on l'amènera en coïncidence avec elle-même. Il s'ensuit qu'un axe de premier ordre ne détermine rien. Les cristaux sont caractérisés par des axes de symétrie binaires, ternaires, quaternaires et sénaires (de deuxième, troisième, quatrième et sixième

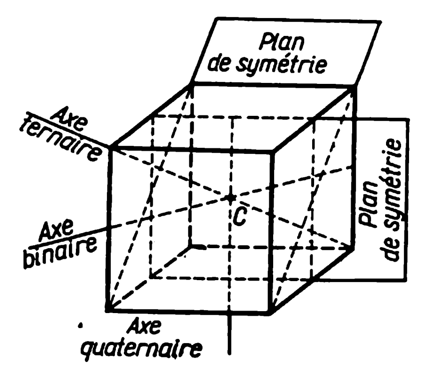


Fig. 163. Eléments de symétrie du cube

ordres). En particulier, le cube (fig. 163) comporte 3 axes quaternaires (passant par les milieux des faces), 4 axes ternaires (passant par les sommets opposés) et 6 axes binaires (passant par les milieux des arêtes opposées).

Au total la symétrie du cube est caractérisée en *cristallographie* (science de la matière cristallisée) par la formule conventionnelle: $3\lambda^4\ 4\lambda^3\ 6L^2\ C\ 3\pi 6P$. Comme on le voit d'après cette formule le cube présente un très grand nombre d'éléments de symétrie. Une figure *idéale* au point de vue de la symétrie est la *sphère*.

Ainsi qu'on l'a déjà noté plus haut (III, § 7), l'étude de la *structure interne* des cristaux n'est devenue possible qu'après 1912. A l'heure actuelle, à l'aide d'une technique moderne, cette structure est élucidée pour de très nombreux corps.

L'élément le plus petit possible d'un réseau spatial d'un cristal (fig. 46), possédant toutes les particularités de la structure de ce dernier, porte le nom de *maille cristalline*. L'ensemble du cristal peut être constitué par simple juxtaposition de ces mailles

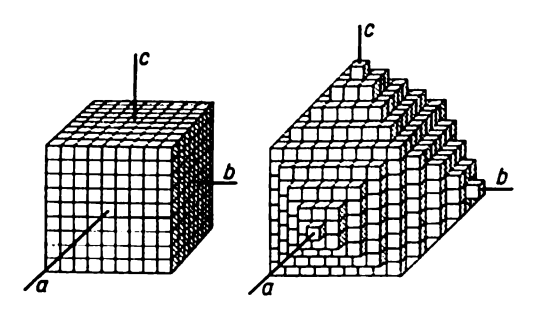


Fig. 164. Formation des cristaux à partir de mailles élémentaires (schéma)

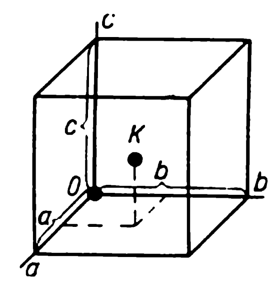


Fig. 165. Exemple d'une maille élémentaire

dans les trois directions de l'espace (fig. 164). Pour élucider la structure interne de tel ou tel cristal, en plus de la nature des particules constituantes (III, § 7), il suffit de connaître la *forme* de la maille cristalline, ses *dimensions* et la *disposition* des particules à l'intérieur de cette maille.

Considérons à titre d'exemple la maille élémentaire représentée fig. 165. Les axes des coordonnées a, b, c sont disposés pour cette maille à angle droit les uns par rapport aux autres: α (c'est-à-dire $\angle aOc$) $= \beta$ (c'est-à-dire $\angle bOc$) $= \gamma$ (c'est-à-dire $\angle aOb$) $= 90°$. Les segments délimités par la maille sur ces axes sont aussi égaux ($a = b = c$). Ces relations ($\alpha = \beta = \gamma = 90°$ et $a = b = c$) déterminent complètement la forme de la maille cristalline qui constitue le cube. Ses dimensions sont entièrement définies par la longueur d'une arête désignée dans ce cas par a_W. La disposition des particules est indiquée par les trois coordonnées (a, b, c) de leurs centres, l'origine des coordonnées étant le sommet de la maille occupé par l'une des particules. Les valeurs numériques de coordonnées sont exprimées en fractions de l'arête correspondante de la maille. C'est ainsi que les coordonnées des particules O et K (fig. 165) seront respectivement (000) et ($^1/_2$ $^1/_2$ $^1/_2$). La distance la plus courte entre les centres des deux particules (d) peut être calculée en partant des propriétés géométriques. Dans

le cas considéré elle est égale à la moitié de la diagonale du cube, soit $d = 0{,}5\ a_W \sqrt{3} = 0{,}866\ a_W$.

La disposition des différentes particules d'un cristal est fonction de la composition chimique du corps cristallisé. Dans le cas du *composé ionique*, c'est son *type* qui joue un rôle essentiel (AB, AB_2, A_2B_3, etc.). Pour les composés ioniques *binaires* les plus simples (c'est-à-dire constitués seulement de deux particules) on rencontre le plus souvent les structures représentées fig. 166.

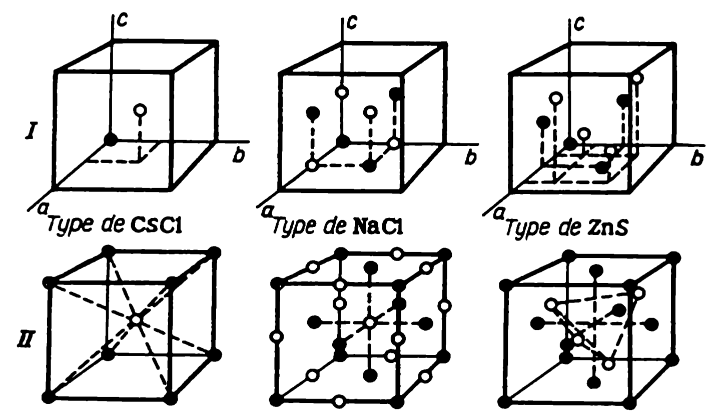


Fig. 166. Structures les plus fréquentes des composés binaires

La partie supérieure de la fig. (*I*) montre une série de mailles cristallines cubiques dans lesquelles les cercles noirs et blancs correspondent à des ions de signes opposés. La structure de la maille de CsCl a été considérée plus haut (fig. 165). En juxtaposant une série de ces mailles (sur les faces du cube), on peut édifier l'ensemble du cristal de CsCl. Si l'on s'y borne au volume seul de la maille cristalline, cette dernière se remplira d'ions comme indiqué dans la partie inférieure (*II*) de la fig. 166. Des mailles garnies de cette façon et leurs caractéristiques (les angles, les longueurs des arêtes et les coordonnées des éléments de structure) sont généralement citées dans la littérature.

Un cristal du type de CsCl (autrement dit du type *cube centré*) se compose en quelque sorte de deux mailles cubiques simples (fig. 167) garnies dans un cas d'ions Cs^+ et dans l'autre cas d'ions Cl^- et « emboîtées » ensuite l'une dans l'autre (fig. 168). La fig. 168 montre que chaque ion Cs^+ est entouré de huit ions Cl^- équidistants de lui et, inversement, chaque ion Cl^- est entouré de huit ions Cs^+ équidistants. Ainsi, l'*indice de coordination* (ou la *coordinence*) des réseaux du type cube centré est égal à *huit*.

Le réseau ionique AB, qui se rencontre le plus souvent, appartient au type de NaCl dont la maille contient huit ions: quatre positifs et quatre négatifs (fig. 166). Chacun de ces ions, à la distance le plus proche de lui, est entouré de six ions de charge opposée (ce qu'on voit nettement pour l'ion central disposé au centre du cube, à la partie inférieure de la fig. 166. L'indice de coordination pour les réseaux de ce type est égal par conséquent à *six*.

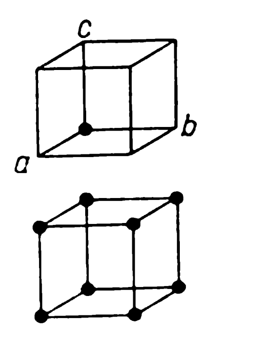


Fig. 167. Maille cubique simple

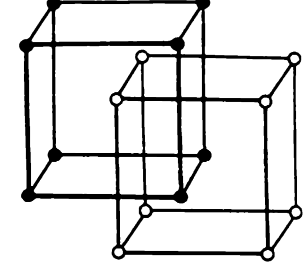


Fig. 168. Schéma de la structure de CsCl

Le réseau du type blende (ZnS) offre l'exemple d'un troisième type de structure caractéristique de la série des combinaisons AB. Sa maille cristalline (fig. 166) contient également huit ions mais disposés autrement que dans le cas de NaCl. L'indice de coordination des réseaux de ce type est égal à *quatre*.

De nombreux *éléments chimiques* (en particulier les métaux) sont caractérisés par les réseaux dont le motif est un *cube à faces centrées* (fig. 169) ou un *assemblage hexagonal compact* dont le réseau du magnésium métallique, représenté fig. 170, pourrait servir d'exemple. L'indice de coordination des deux structures est égal à *douze*. Ces deux structures correspondent à l'empilement de sphères le plus serré possible et d'ailleurs de même densité. Les structures de ce genre sont données fig. 171.

La connaissance des distances internucléaires (d) dans les réseaux cristallins permet de poser le problème de la détermination des dimensions absolues des atomes et des ions. En considérant les atomes et les ions comme sphériques, on peut admettre que d est égale à la *somme des rayons* de deux particules voisines (plus exactement de leurs *sphères d'action équivalentes*). Il est évident que quand les deux sphères sont égales, le rayon de chacune d'elles est égal à la moitié de d. Si un élément constitue une structure cristalline du type d'une particule géante unique (III, § 7), ce fait même indique le rayon de son atome.

Dans le cas des structures ioniques la situation est compliquée du fait qu'il est impossible de diviser simplement *d* par deux. En connaissant les valeurs de *d* pour les réseaux d'un certain nombre de sels, il faut, pour trouver les rayons ioniques, déterminer la fraction

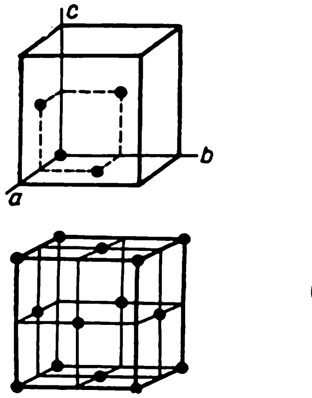


Fig. 169. Cube à faces centrées

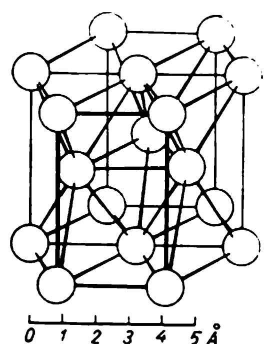
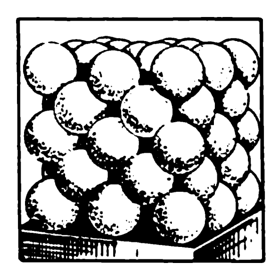


Fig. 170. Réseau du magnésium métallique

de *d* correspondant au cation et la fraction correspondant à l'anion. Si l'on ne connaît le rayon d'aucun ion, ce calcul est impossible. Par contre, la connaissance ne fût-ce que d'un seul rayon permet de trouver tous les autres.



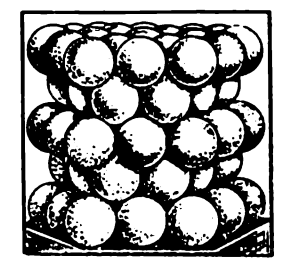


Fig. 171. Empilement de sphères le plus serré possible

Les valeurs initiales les plus sûres ont été obtenues pour les ions F^- (1,33 Å) et O^{2-} (1,32 Å) par des procédés optiques. Cela acquis, le calcul des rayons d'autres ions n'offrait pas de difficultés. C'est ainsi qu'en connaissant la valeur de *d* pour le réseau de NaF (2,31 Å), par simple calcul on a trouvé que le rayon de l'ion Na^+ est

égal à 2,31 — 1,33 = 0,98 Å. En partant des rayons connus des cations, il est facile de trouver de même les rayons des anions. Les dimensions comparées des ions élémentaires sont illustrées fig. 172 dont l'échelle correspond à un grossissement de 30 millions de fois.

La *structure* d'un cristal de composé ionique, c'est-à-dire la formation par ce dernier du réseau d'un type déterminé, dépend essentiellement de trois facteurs: 1) le *nombre* relatif d'unités structurales, 2) le rapport entre leurs *dimensions* et 3) leurs *influences*

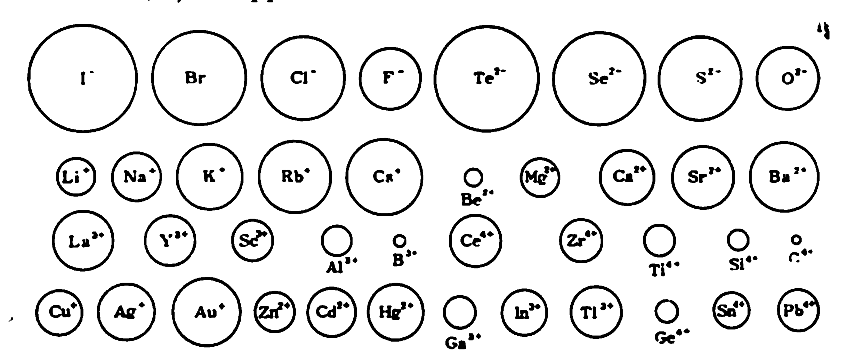


Fig. 172. Dimensions comparées des ions

mutuelles. L'interprétation du premier facteur devient claire si l'on pense que le réseau d'un sel du type MX_2 ne peut être constitué de la même façon que celui d'un sel du type MX. En effet, le premier doit renfermer deux fois plus d'anions que le second. Le troisième facteur est fonction de la nature des éléments réagissants. Ici il convient de s'arrêter sur l'influence des dimensions relatives des particules.

Si l'on considère plusieurs combinaisons analogues, du type MX par exemple, dans lesquelles X est invariable et la nature chimique de M change successivement (ou inversement), une telle série, à une certaine étape, pourrait donner bien à une *modification* de la structure du réseau cristallin. Ce phénomène (*morphotropie*) est étroitement lié aux dimensions relatives de M et de X, la modification de la structure du réseau intervenant lorsque le rapport

rayon de M/rayon de X

atteint une valeur déterminée. On peut citer à titre d'exemple deux séries de combinaisons indiquées dans ce qui suit avec des rapports

R du cation/R de l'anion

variant de manière régulière.

Corps . . .	BeO	MgO	CaO	SrO	BaO	LiCl	NaCl	KCl	RbCl	CsCl
R_c/R_a . .	0,26	0,59	0,80	0,96	1,08	0,43	0,54	0,73	0,82	0,91
Type du réseau	ZnS		NaCl				NaCl			CsCl

Comme cas particulier de morphotropie on peut considérer la variation de la structure cristalline d'*un même corps* lorsqu'on fait varier les conditions physiques et chimiques. Ce phénomène s'appelle *polymorphisme* et caractérise un très grand nombre de corps. On peut citer à titre d'exemple la transition par chauffage des structures des sels halogénés d'ammonium du type CsCl au type NaCl :

Sel	NH_4Cl	NH_4Br	NH_4I
R_c/R_a	0,79	0,73	0,65
Point de transition	+184°	+138°	−18°

Ces données montrent que la diminution de l'indice de coordination de la structure cristalline (de 8 à 6) intervient d'autant plus facilement que le rapport R_c/R_a est plus petit pour les sels considérés.

Si les rayons de deux ions quelconques de même charge sont suffisamment voisins, ces ions peuvent parfois participer *simultanément* à la constitution du réseau d'un même cristal. C'est ainsi qu'à partir du mélange de solutions de KCl et de Br se déposent des *cristaux mixtes* dont chacun contient aussi bien Cl^- (R = 1,81 Å) que Br^- (R = 1,96 Å). Les quantités des deux anions ne dépendent que de leur teneur relative en solution. Grâce à la formation des cristaux mixtes K(Cl, Br) on peut obtenir un sel de composition $Cl_xBr_yK_{x+y}$ avec des valeurs *quelconques* de x et de y, c'est-à-dire réaliser pratiquement le *passage continu* de la substance de KCl ($y = 0$) à KBr ($x = 0$). Ces cas justifient le principe de Berthollet (I, § 2) sur la variation continue de la composition des corps chimiques, et les substances qui présentent des variations de ce genre sont appelées *berthollides.*

Les corps de constitution moléculaire semblable (comme KCl et KBr, $KMnO_4$ et $BaSO_4$, etc.) qui forment entre eux des cristaux mixtes sont dits *isomorphes.* Par suite de la similitude de leurs réseaux, le cristal d'un des corps isomorphes provoque la cristallisation de la solution sursaturée d'un autre corps. Placé dans la solution saturée d'un autre corps isomorphe et à mesure que l'eau s'évapore, il continue à pousser en se revêtant d'une couche de l'autre corps. Un exemple frappant de groupe de sels isomorphes sont les aluns de composition variée (XI, § 2). On connaît de nombreux autres cas d'isomorphisme pour des corps d'autres familles.

§ 3. Métaux alcalino-terreux. Les éléments du sous-groupe du calcium s'appellent *métaux alcalino-terreux*. Ce nom vient du fait que leurs oxydes (« terres » des alchimistes) confèrent à l'eau une réaction alcaline.

Le *calcium* constitue 1,5 % du nombre total d'atomes de l'écorce terrestre, alors que la teneur de cette dernière en *radium* est très faible ($8 \cdot 10^{-12}$ %). Les éléments intermédiaires, le *strontium* (0,008 %) et le *baryum* (0,005 %), sont plus proches du calcium.

Outre les diverses roches silicatées, Ca, Sr et Ba se rencontrent essentiellement en tant que carbonates et sulfates difficilement solubles qui constituent les minerais:

calcite $CaCO_3$	anhydrite $CaSO_4$
strontianite $SrCO_3$	célestine SrO_4
withérite $BaCO_3$	barytine (ou spath pesant) $BaSO_4$

Le carbonate de calcium sous forme de *calcaire* et de *craie* constitue parfois de grandes chaînes montagneuses. On rencontre beaucoup plus rarement sa forme cristalline qu'est le *marbre*. La forme la plus typique du sulfate de calcium est le *gypse* $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, dont les gisements sont parfois d'une abondance extraordinaire. Outre les minerais cités plus haut, un mineral de calcium important est la *fluorine* CaF_2. Dans le cas du strontium et du baryum les minerais sulfatés sont plus répandus que les carbonates. Les gisements de radium sont connexes des minerais uranifères (par 1 000 kg d'uranium le minerai ne renferme que 0,3 g de radium).

Au point de vue des applications industrielles, ce sont presque exclusivement les *combinaisons* des éléments considérés qui présentent de l'intérêt et dont les propriétés caractéristiques définissent leur emploi. La chimie du radium et de ses composés n'a été étudiée jusqu'ici que d'une façon très incomplète. En général, par ses propriétés chimiques il se rapproche du baryum.

A l'état libre les éléments du sous-groupe du calcium peuvent être obtenus par électrolyse de leurs sels fondus. Ce sont des métaux blanc argenté. Le calcium est assez dur, le strontium et surtout le baryum sont beaucoup plus tendres. Leurs constantes essentielles sont résumées ci-après:

Propriétés	Ca	Sr	Ba	Ra
Densité relative	1,6	2,6	3,6	5,0
Point de fusion (°C)	851	770	704	600
Point d'ébullition (°C)	1 440	1 380	1 630	1 540
Conductivité électrique (Hg = 1) . . .	21	4		

Les combinaisons volatiles des métaux alcalino-terreux colorent la flamme en teintes caractéristiques: Ca en rouge-orangé, Sr (et Ra) en carmin, Ba en vert jaunâtre. On s'en sert dans l'analyse chimique pour la découverte des éléments considérés.

A l'air le calcium et ses analogues se couvrent immédiatement d'une pellicule jaunâtre qui, en plus des oxydes normaux (EO), contient partiellement des peroxydes (EO_2) et des nitrures (E_3N_2).

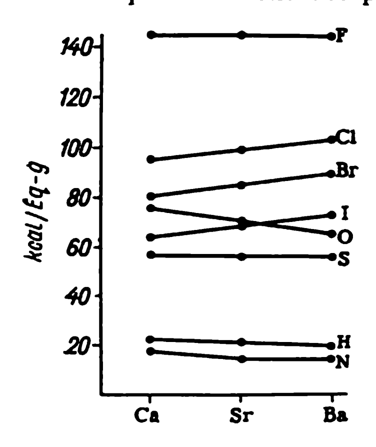


Fig. 173. Chaleurs de formation des combinaisons de Ca, Sr, Ba

Dans la série des potentiels normaux les métaux alcalino-terreux sont disposés à gauche du magnésium et, pour cette raison, déplacent facilement l'hydrogène non seulement des acides dilués mais encore de l'eau. Quand on passe de Ca à Ba, cette interaction devient plus forte. Dans toutes leurs combinaisons stables les éléments considérés sont *divalents.*

Les métaux alcalino-terreux se combinent très énergiquement aux éléments non métalliques et dégagent d'importantes quantités de chaleur (fig. 173). Ce sont les *hydrures* EH_2 qui présentent le plus d'intérêt. Ils se forment par chauffage du calcium et de ses analogues dans un courant d'hydrogène sec. Les hydrures ont un caractère ionique très net, leur anion étant l'hydrogène chargé négativement (H^-). Ces corps sont énergiquement décomposés par l'eau:

$$EH_2 + 2HOH = 2H_2 + E(OH)_2$$

Les métaux alcalino-terreux se combinent à un élément aussi inerte au point de vue chimique que l'azote à l'état libre, même lorsqu'on les chauffe jusqu'à des températures assez modérées. Chauffés, ils se combinent également au carbone en formant des *carbures* du type EC_2.

Les *oxydes* de calcium et de ses analogues (EO) sont des corps blancs réfractaires qui se combinent énergiquement à l'eau en donnant des *hydroxydes* $E(OH)_2$ blancs. Ces derniers sont des bases fortes, bien solubles dans l'eau. Le caractère basique des hydroxydes se renforce quand on passe de Ca à Sr et ensuite à Ba. Leur solubilité augmente, elle aussi, dans le même ordre.

Les propriétés des oxydes et des hydroxydes correspondants varient assez régulièrement non seulement pour les métaux alcalino-terreux eux-mêmes, mais dans toute la suite Be — Ba. Cela

est dû à l'augmentation graduelle des rayons ioniques E^{2+} qui conservent leur structure électronique (de gaz rare).

Elément	Be	Mg	Ca	Sr	Ba
Rayon de l'ion E^{2+} (Å)	0,34	0,78	1,06	1,27	1,43
Point de fusion de EO (°C)	2 520	2 800	2 585	2 430	1 923
Chaleur d'hydratation de EO (kcal/mole)	3,4	9,7	15,9	19,5	24,5
Solubilité de $E(OH)_2$ à 20° (mole/l)	$8\cdot10^{-6}$	$5\cdot10^{-4}$	$2\cdot10^{-2}$	$7\cdot10^{-2}$	$2\cdot10^{-1}$

Pour les secondes constantes de dissociation de $Mg(OH)_2$, $Ca(OH)_2$ et $Ba(OH)_2$ on a obtenu des valeurs égales respectivement à 0,003, 0,03 et 0,23.

L'*oxyde de calcium* (*chaux vive*) CaO et le produit de sa réaction avec l'eau $Ca(OH)_2$ (*chaux éteinte* ou « *délitée* », qui est employée parfois en poudre impalpable, dite *fleur de chaux*) trouvent de larges applications dans le bâtiment. Au point de vue chimique le « gâchage » de la chaux consiste en la combinaison de CaO à l'eau avec dégagement de chaleur:

$$CaO + H_2O = Ca(OH)_2 + 16 \text{ kcal}$$

L'hydroxyde de calcium est la base la moins onéreuse et, pour cette raison, il est le plus fréquemment utilisé dans un grand nombre d'industries.

La solution de $Ba(OH)_2$ (*eau de baryte*) est employée comme réactif pour la détection de CO_2.

Outre les oxydes normaux, on connaît pour les éléments du sous-groupe de Ca des *peroxydes* (ou *dioxydes*) blancs du type EO_2. Le seul parmi eux qui présente de l'intérêt pratique est le *peroxyde de baryum* BaO_2 utilisé en particulier comme matière première pour la production de l'eau oxygénée. Cette production repose sur la réversibilité de la réaction

$$Ba(OH)_2 + H_2O_2 \rightleftarrows BaO_2 + H_2O$$

Etant donné que H_2O_2 est un acide très faible, l'équilibre de cette réaction est presque entièrement déplacé à gauche même sous l'action des acides comme H_2CO_3 [par suite de la neutralisation de $Ba(OH)_2$].

Dans l'industrie on prépare BaO_2 en chauffant BaO dans un courant d'air jusqu'à 600°. L'oxygène se fixe sur BaO:

$$2BaO + O_2 = 2BaO_2$$

En continuant à chauffer au-delà de 800°, on provoque la décomposition de BaO_2 en oxyde de baryum et en oxygène. Aussi la combustion du baryum métallique ne s'accompagne-t-elle que de la formation de son oxyde.

Par interaction avec les acides les oxydes et les hydroxydes des métaux alcalino-terreux forment facilement des sels correspondants.

Ces derniers sont en général incolores. Parmi les dérivés des acides minéraux ordinaires les sels renfermant les anions Cl^-, Br^-, I^- et NO_3^- sont aisément solubles, par contre, les sels contenant les anions F^-, SO_4^{2-}, CO_3^{2-} et PO_4^{3-} sont difficilement solubles dans l'eau. A l'opposé des ions $Ca^{\cdot\cdot}$ et $Sr^{\cdot\cdot}$, l'ion $Ba^{\cdot\cdot}$ est très toxique. De nombreux sels des éléments considérés trouvent des applications pratiques variées.

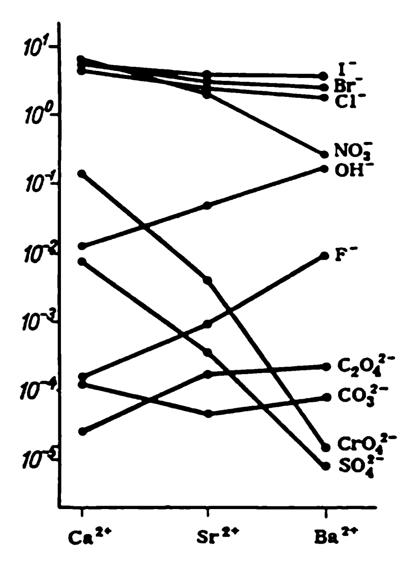
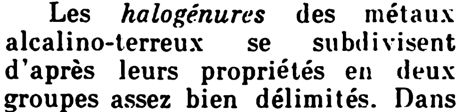


Fig. 174. Solubilité des sels de Ca, Sr et Ba (mole/l de H_2O)

La solubilité des sels les plus importants (ainsi que des hydroxydes) de Ca, Sr et Ba dans les conditions normales est illustrée fig. 174. Il apparaît que pour certains anions elle varie différemment dans la suite Ca — Sr — Ba. Ce fait est surtout important pour la chimie analytique. En effet, les différences marquées de solubilité des chromates permettent de séparer Ba de Sr et de Ca. On utilise la très faible solubilité de l'oxalate de



calcium pour détecter les traces de cet élément (notamment dans l'eau potable).

Les *halogénures* des métaux alcalino-terreux se subdivisent d'après leurs propriétés en deux groupes assez bien délimités. Dans le premier on classe les fluorures, dans l'autre les dérivés d'autres halogènes. Les fluorures sont presque insolubles non seulement dans l'eau mais encore dans les acides dilués. Les hydrates cristallisés de ces corps sont inconnus. Les chlorures, bromures et iodures se dissolvent facilement dans l'eau et se séparent des solutions sous forme d'hydrates cristallisés.

Le *nitrate de baryum* $Ba(NO_3)_2$ cristallise anhydre dans les conditions normales. Par contre, les nitrates de Ca et de Sr se séparent sous forme d'hydrates cristallisés. Ces derniers sont facilement solubles dans l'eau, alors que la solubilité de $Ba(NO_3)_2$ et de $Ra(NO_3)_2$ est beaucoup plus faible. Le *nitrate de calcium* $Ca(NO_3)_2$ est largement utilisé comme engrais azoté. Les nitrates de strontium et de baryum sont employés en pyrotechnie dans la composition des feux rouges (Sr) ou verts (Ba).

Les *sulfates* de Sr et de Ba cristallisent anhydres. Au-dessus de 66° le sulfate de Ca se sépare à l'état anhydre de la solution. Au-dessous de la température indiquée, c'est le gypse $CaSO_4 \cdot 2H_2O$

qui précipite. Tous les sulfates considérés sont difficilement solubles dans l'eau, leur solubilité diminuant rapidement quand on passe de Ca à Ra.

Chauffé à 150°, le gypse se déshydrate partiellement pour donner $2CaSO_4 \cdot H_2O$. Quand on prépare une pâte avec ce sel en poudre et avec de l'eau en grande quantité (60-80 % en poids), le sel au contact de l'eau se réhydrate, ce qui provoque un durcissement rapide de toute la masse par cristallisation. C'est sur cette propriété que repose l'emploi du gypse pour la prise de moulages et en tant que liant hydraulique pour la construction.

La cuisson du gypse pour la production du liant s'effectue à des températures ne dépassant pas 180°. Le produit obtenu est vendu sous le nom de *plâtre*. La cuisson du gypse au-dessus de 350° conduit à la formation de sa variété anhydre soluble, tandis qu'au-dessus de 500° on obtient sa variété insoluble qui ne reprend pas son eau de cristallisation et ne peut plus servir comme liant (*plâtre brûlé*).

Formés par une calcination encore plus intense ou surcalcination (900 à 1 200°), les sels basiques de composition $xCaSO_4 \cdot yCaO$ (*plâtre hydraulique*) redonnent avec l'eau une masse capable de se solidifier. Son durcissement est dû à l'addition chimique de l'eau et à la cristallisation du matériau, les cristaux formés s'enchevêtrant et s'agglutinant les uns aux autres, ce qui confère une grande résistance mécanique à la masse solidifiée. Cette dernière est, d'autre part, très stable vis-à-vis de l'action de l'eau, des variations de température, etc. Le plâtre hydraulique (dit encore plâtre à plancher) s'emploie pour la fabrication des marches d'escalier, des rebords de fenêtres, etc., et sert de liant. Il était connu des Egyptiens 2000 ans avant notre ère et était largement utilisé dans la construction.

Les *carbonates* des alcalino-terreux sont pratiquement insolubles dans l'eau. Quand on les chauffe, ils éliminent CO_2 et se transforment en oxydes correspondants. Leur stabilité à la chaleur augmente rapidement quand on passe de Ca à Sr et à Ba. Au point de vue pratique, le plus important est le *carbonate de calcium* $CaCO_3$.

Les utilisations des variétés naturelles de $CaCO_3$ sont extrêmement variées. Le *calcaire* sert dans la production des matériaux de construction fondamentaux comme la *chaux* et le *ciment*. La *craie* est utilisée en tant que pigment minéral et comme produit de base pour les pâtes de polissage, etc. Le *marbre* est un excellent matériau pour la sculpture, la fabrication des tableaux de distribution en électricité, etc.

La production mondiale annuelle de la chaux à partir du calcaire se chiffre par des dizaines de millions de tonnes.

La dissociation thermique de $CaCO_3$ intervient avec une absorption de chaleur considérable:

$$CaCO_3 + 43 \text{ kcal} \rightleftarrows CaO + CO_2$$

La relation entre l'équilibre de cette réaction et la température apparaît d'après les chiffres suivants:

Température (°C)	550	600	650	700	750	800	850	897
Pression de CO_2 (mm Hg) . .	0,4	1,8	6,9	22,2	63	167	372	760

Dans l'industrie la calcination du calcaire se pratique le plus souvent dans des fours verticaux (fig. 175) dits *fours à chaux*. Un sous-produit important est le gaz carbonique.

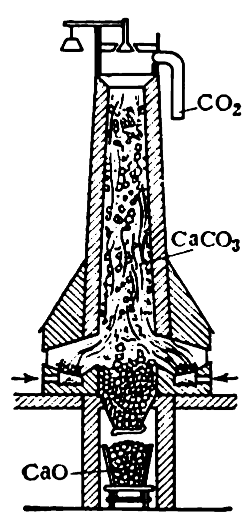


Fig. 175. Four à chaux (vue schématique)

La chaux trouve de larges applications dans un grand nombre d'industries. Elle est consommée en quantités considérables par l'agriculture. Son domaine d'utilisation le plus important, connu d'ailleurs depuis la haute Antiquité, est le bâtiment où elle sert de liant (sous le nom de *mortier* ordinaire) pour agglomérer pierres, briques, etc. Généralement, on prépare le mélange intime de chaux éteinte et de sable (1 partie de chaux pour 3 ou 4 parties de sable) et d'eau en quantité suffisante pour obtenir une masse pâteuse. Cette dernière durcit graduellement par suite de la cristallisation de l'hydroxyde de calcium et de la formation de $CaCO_3$ cristallin (aux dépens du gaz carbonique de l'air):

$$Ca(OH)_2 + CO_2 = CaCO_3 + H_2O$$

Parallèlement, il se forme des silicates de calcium (aux dépens de SiO_2 du sable). Par suite de la formation de l'eau accompagnant le durcissement du mortier, les édifices construits à base de ce mortier gardent pendant longtemps l'humidité (suintement des murs).

Un autre liant, le ciment, offre des avantages considérables sur la chaux. Il permet d'éliminer l'humidité dans les bâtiments et peut durcir non seulement à l'air mais encore sous l'eau. Son durcissement intervient d'ailleurs beaucoup plus vite que celui du mortier à base de chaux.

Le ciment est une poudre gris verdâtre composée d'un mélange de silicates et l'aluminates de calcium: Ca_3SiO_5, Ca_2SiO_4 et $Ca_3(AlO_3)_2$. Etant malaxé avec l'eau, le ciment forme une masse durcissable. Le passage de cette dernière de l'état pâteux à l'état solide s'appelle *prise* et demande habituellement plusieurs heures. Au point de vue chimique, la prise du ciment est due surtout à l'hydratation de ses constituants.

Dans la production du ciment le mélange de calcaire et d'argile riche en SiO_2 finement broyés est soumis à la calcination jusqu'au début du frittage

(entre 1 400 et 1 600°). Cette opération s'effectue dans des *fours rotatifs* (fig. 176). Ces derniers sont des tubes d'acier légèrement inclinés, garnis à l'intérieur de briques réfractaires. Ils atteignent 2 à 3 mètres de diamètre et plusieurs dizaines de mètres de longueur. Un four de ce type repose sur des galets et reçoit son mouvement de rotation lent à partir d'un moteur électrique. Dans la partie supérieure du four on introduit en continu le mélange de départ. Ce dernier, à mesure qu'il descend graduellement, se réchauffe aux dépens de la chaleur des gaz ou du poussier brûlés dans le four. Le produit calciné (sous forme de *clinkers*) est soigneusement broyé après le refroidissement.

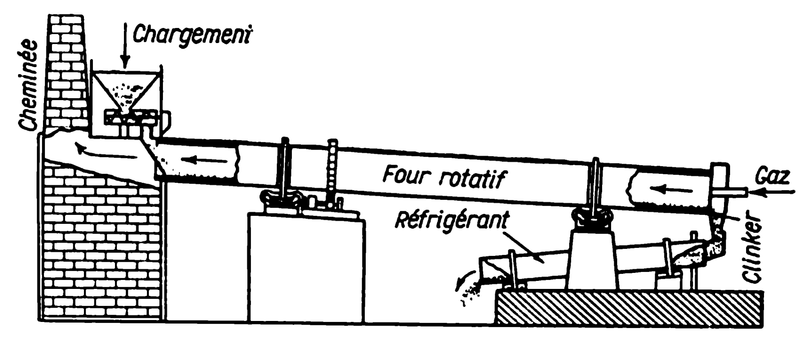


Fig. 176. Four rotatif pour la fabrication du ciment (vue schématique)

La composition des ciments est ordinairement exprimée en teneur p.cent (massique) en oxydes qu'ils contiennent, surtout CaO, SiO_2, Al_2O_3 et Fe_2O_3. Le premier de ces oxydes joue au sein du ciment le rôle de base et les autres, d'anhydrides d'acide. Le rapport massique $CaO/(SiO_2 + Al_2O_3 + Fe_2O_3)$ s'appelle *module hydraulique* du ciment et caractérise bien ses qualités. La valeur numérique du module hydraulique d'un ciment ordinaire (à base de silicates) oscille autour de 2. Les résultats approximatifs typiques de son analyse sont indiqués plus bas:

	p. cent (massique)
Perte par calcination	2
Résidu insoluble dans HCl concentré	0,5
CaO	63
MgO	1,5
SiO_2	22
Al_2O_3	6
Fe_2O_3	3
$Na_2O + K_2O$	0,5
SO_3	1,5

La prise du ciment est due aux réactions suivantes:

$$Ca_3SiO_5 + 5H_2O = Ca_2SiO_4 \cdot 4H_2O + Ca(OH)_2$$

$$Ca_2SiO_4 + 4H_2O = Ca_2SiO_4 \cdot 4H_2O$$

$$Ca_3(AlO_3)_2 + 6H_2O = Ca_3(AlO_3)_2 \cdot 6H_2O$$

Après la prise initiale la dureté du ciment continue à augmenter pendant un long intervalle de temps. La cause principale en est due probablement aux phénomènes d'hydratation à l'intérieur des grains de ciment.

Outre les sels examinés plus haut, les *hydrogénocarbonates* $E(HCO_3)_2$, connus seulement en solutions, sont d'une grande importance pour la chimie de Ca, Sr et Ba. Ils se forment quand on fait réagir le gaz carbonique dissous dans l'eau avec les carbonates normaux:

$$ECO_3 + CO_2 + H_2O = E(HCO_3)_2$$

Cette réaction est réversible, le chauffage déplaçant son équilibre dans le sens de la décomposition de l'hydrogénocarbonate. Assez souvent parmi les hydrogénocarbonates des alcalino-terreux les eaux naturelles ne renferment que $Ca(HCO_3)_2$. Sa présence confère à l'eau un goût agréable, désaltérant (dont l'eau distillée est privée).

On évalue souvent la teneur de l'eau naturelle en sels des métaux divalents par ce qu'on appelle sa « dureté ». On distingue d'ailleurs la *dureté temporaire* et la *dureté permanente*. La première est due à la présence dans l'eau d'hydrogénocarbonates: $Ca(HCO_3)_2$, plus rarement $Mg(HCO_3)_2$ et parfois $Fe(HCO_3)_2$. Elle est dénommée temporaire parce qu'on peut la supprimer par simple ébullition de l'eau: les hydrogénocarbonates se décomposent alors, les produits insolubles de leur décomposition (les carbonates de Ca et de Mg ainsi que l'hydroxyde de fer) se déposant sur les parois du réservoir sous forme de *tartre* (ou *incrustations*). D'après la couleur de ce dernier on peut évaluer la teneur de l'eau en $Fe(HCO_3)_2$. En présence de quantités importantes de ce corps le tartre a une coloration brun-rouge.

La dureté permanente de l'eau est influencée par les sels dissous des métaux divalents qui ne forment pas de dépôts par ébullition. Les plus communs sont les sulfates et les chlorures de Ca et de Mg. Parmi eux c'est le sulfate $CaSO_4$ peu soluble qui joue un rôle particulièrement important. Par évaporation consécutive de grandes quantités d'eau il précipite sous forme d'un tartre très dense.

Lorsqu'une chaudière à vapeur fonctionne sur eau dure, sa surface de chauffe se couvre d'incrustations. Ces dernières étant des mauvais conducteurs de chaleur, la marche de la chaudière devient désavantageuse: une couche de tartre de 1 mm d'épaisseur augmente la consommation de combustible d'environ 5 %. D'autre part, les parois de la chaudière isolées de l'eau par une couche de tartre peuvent s'échauffer jusqu'à des températures très élevées. Dans ce cas le fer s'oxyde graduellement et les parois perdent leur résistance, ce qui peut entraîner l'*éclatement* de la chaudière. Les appareils générateurs de vapeur existant dans de nombreuses entreprises industrielles et dans les transports, le problème de la dureté de l'eau acquiert une grande importance pratique.

La dureté de l'eau a de graves inconvénients pour l'éxécution d'un certain nombre de procédés technologiques dans diverses branches de l'industrie. L'utilisation de l'eau dure entrave considérablement les travaux de blanchisserie, cette eau ne permet pas de laver les cheveux, etc. Cela provient de l'insolubilité de sels d'acides organiques entrant dans la composition du savon ainsi que de sels de métaux divalents.

On évalue quantitativement en U.R.S.S. la dureté permanente et la dureté temporaire de l'eau par le nombre de valences-milligrammes de métaux divalents (valence-mg/l) contenues dans un litre. Dans d'autres pays on utilise les « degrés de dureté » conventionnels dont les valeurs dans les divers pays sont différentes. C'est ainsi que 1 valence-mg/l correspond à 2°,8 allemands, 3°,3 anglais, 5° français ou 50° américains.

La somme de la dureté temporaire et de la dureté permanente définit la *dureté totale* de l'eau. D'après ce critère l'eau reçoit les qualifications suivantes: très douce (1,5 au maximum), douce (1,5 à 3), modérément dure (3 à 6), dure (6 à 9), très dure (au-dessus de 9 valence-mg/l).

La dureté des eaux naturelles varie dans de très larges limites. Dans les bassins ouverts elle dépend souvent de la saison et même des conditions météorologiques. La plus douce des eaux naturelles est l'eau de précipitations atmosphériques (pluie, neige) qui ne contient presque pas de sels dissous. Etant donné que l'épuration par distillation de l'eau contenant de sels dissous serait trop coûteuse, dans les contrées à eau dure pour adoucir celle-ci, on se sert de procédés chimiques. On supprime ordinairement la dureté temporaire de l'eau en lui additionnant $Ca(OH)_2$ en quantités répondant strictement à sa teneur en hydrogénocarbonates, calculée par analyse. Dans ce cas, l'hydrogénocarbonate se transforme en carbonate et se dépose en vertu de la réaction:

$$Ca(HCO_3)_2 + Ca(OH)_2 = 2CaCO_3 \downarrow + 2H_2O$$

Pour éliminer la dureté permanente, on utilise le plus souvent le carbonate de sodium, que l'on ajoute à l'eau et qui provoque la formation d'un dépôt:

$$CaSO_4 + Na_2CO_3 = CaCO_3 \downarrow + Na_2SO_4$$

On laisse ensuite l'eau se décanter, et ce n'est qu'après une période de repos qu'on peut l'utiliser pour l'alimentation des chaudières ou des appareils industriels. Pour adoucir de petites quantités d'eau dure (notamment dans les blanchisseries), on y ajoute un peu de carbonate de sodium, et on laisse l'eau se décanter. Dans ce cas les métaux divalents se déposent entièrement sous forme de carbona-

tes, alors que les sels de sodium demeurant en solution n'entravent pas l'action détersive du savon.

Il découle de ce qui précède qu'on peut employer le carbonate de sodium pour éliminer aussi bien la dureté temporaire que la dureté permanente, tandis que l'hydroxyde de calcium ne se prête qu'à l'élimination de la dureté temporaire. Néanmoins, dans l'industrie on préfère d'utiliser surtout $Ca(OH)_2$ compte tenu de son prix de revient beaucoup moins élevé par comparaison à celui du carbonate de sodium.

§ 4. **Sous-groupe du zinc.** Par leur abondance dans l'écorce terrestre le zinc et ses analogues viennent loin après les éléments correspondants du sous-groupe du calcium. La teneur de l'écorce terrestre en *zinc* est évaluée par 0,001 %, celle en *cadmium* par $8 \cdot 10^{-6}$ % et celle en mercure par $6 \cdot 10^{-7}$ %.

Les trois éléments se rencontrent ordinairement sous forme de sulfures du type ES. Les principaux minerais zinci et mercurifères sont respectivement la *blende* ZnS et le *cinabre* HgS. Le sulfure de cadmium naturel qui leur est analogue, la *greenockite* CdS, se trouve très rarement à l'état isolé, mais en petites quantités il accompagne presque toujours la blende. Outre cette dernière, un autre important minerai de zinc est la *smithsonite* $ZnCO_3$. Les minerais zincifères se rencontrent, très souvent, intimement associés à ceux de plomb et d'argent. Le cadmium entre aussi dans la plupart de ces minerais.

La production du zinc élémentaire à partir des minerais s'effectue en deux étapes. Tout d'abord par grillage à l'air on transforme le sulfure en oxyde que l'on réduit ensuite par le carbone:

$$2ZnS + 3O_2 = 2SO_2 + ZnO \quad \text{et} \quad ZnO + C = CO + Zn$$

Les vapeurs de zinc qui se forment au cours de la seconde réaction sont entraînées par un courant de CO et sont condensées dans des chambres. Toutefois, une partie de ces vapeurs est emportée dans des rallonges et s'y dépose sous forme d'une poudre fine. Cette dernière retourne en partie dans le cycle, et le reste est vendu dans le commerce sous le nom de *poudre de zinc*.

Pour isoler le zinc, on se sert souvent de l'électrolyse. Dans ce cas, ZnO obtenu par grillage du minerai est traité par l'acide sulfurique. La solution de $ZnSO_4$ qui se forme est utilisée comme électrolyte à partir duquel on forme un dépôt de zinc.

Le cadmium s'accumule dans la poudre de zinc étant donné sa plus grande volatilité par comparaison à celle du zinc. On dissout cette poudre dans H_2SO_4 et l'on agit sur la solution par du zinc métallique. Dans ce cas le cadmium se dépose d'après la réaction

$$Cd^{\cdot\cdot} + Zn = Zn^{\cdot\cdot} + Cd$$

Etant donné l'instabilité de HgO à hautes températures, la production du mercure métallique se ramène à une seule réaction

$$HgS + O_2 = SO_2 + Hg$$

Les vapeurs de mercure qui se dégagent sont captées dans des chambres spéciales où elles se condensent.

Les éléments du sous-groupe du zinc sont des métaux blancs, de nuance bleuâtre (Zn) ou argentée (Cd, Hg). A l'air humide ils se recouvrent d'une pellicule d'oxyde et perdent leur éclat. Les trois métaux (surtout le mercure) sont très fusibles. Leurs principales constantes sont confrontées ci-après:

Propriétés	Zn	Cd	Hg
Densité relative	7,1	8,7	13,6
Point de fusion (°C)	419	321	−39
Point d'ébullition (°C)	907	767	357
Conductivité électrique (Hg=1)	16	13	1

A l'opposé du cadmium, métal ductile et tréfilable, le zinc dans les conditions normales est assez fragile. Les trois éléments forment facilement des alliages entre eux et avec de nombreux autres métaux. Les alliages de mercure (dits *amalgames*) occupent une place un peu à part, nombre d'entre eux sont liquides ou pâteux.

La production mondiale annuelle du zinc atteint environ 2,5 millions de tonnes. La majeure partie du métal produit est utilisée pour la *galvanisation du fer* (c'est-à-dire pour la protection du fer par une mince couche de zinc).

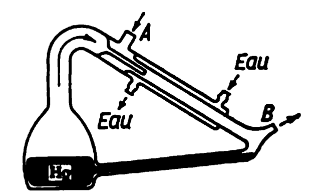


Fig. 177. Pompe à vide à mercure

Le cadmium est surtout apprécié dans la fabrication des accumulateurs dits *à électrolytes alcalins*. Sa production mondiale annuelle s'élève à 7 000 tonnes environ.

Le mercure trouve des utilisations dans les domaines les plus variés. Sa production annuelle dans le monde est d'environ 6 000 tonnes.

Le mercure est utilisé dans la production du vide poussé. On emploie à cet effet une *pompe à vide à mercure* faite en verre ou en métal. Une pompe de ce genre est représentée schématiquement fig. 177. Quand on porte jusqu'à

l'ébullition le mercure qui remplit la partie inférieure du réservoir, on crée de ce fait un jet continu de vapeurs de mercure qui pénètrent à grande vitesse à travers un tube étroit dans une enceinte refroidie à l'extérieur par l'eau et réunie au récipient où l'on doit faire le vide par le raccord *A*. Les atomes de mercure circulant à grande vitesse entrent en collision avec les molécules du gaz à évacuer qu'ils chassent vers le raccord *B*. A cet endroit ces molécules sont soumises à l'action d'une pompe à vide qui applique au système une dépression préalable de l'ordre de 0,01 à 0,001 mm Hg. Quant aux vapeurs de mercure, elles se condensent dans l'enceinte refroidie, et le mercure liquide retourne dans le réservoir chauffé. Cet appareil fonctionne de façon continue. Il est capable de créer un vide jusqu'à quelques centmillionièmes de millimètre de mercure.

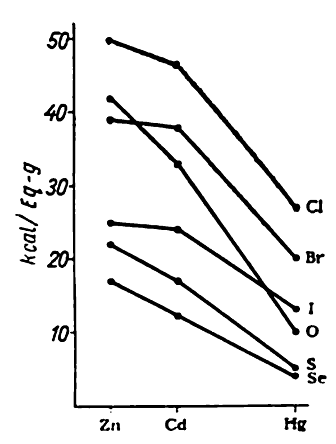


Fig. 178. Chaleurs de formation des combinaisons de Zn, Cd et Hg

Mis en contact avec l'air sec, Zn, Cd et Hg ne s'altèrent pas à la température ordinaire. Etant suffisamment chauffés, Zn et Cd prennent feu pour former des oxydes EO, alors que le mercure ne s'oxyde que lentement. L'interaction de Zn et de Cd avec le soufre se déroule également d'une façon très énergique, toutefois, il convient de les chauffer pour amorcer la réaction. Par contre, le mercure se combine au soufre finement broyé (quand on triture les deux éléments) au mortier dès la température ambiante. On observe des différences analogues du comportement de ces métaux vis-à-vis des halogènes avec lesquels, dans les conditions normales, le mercure réagit plus facilement que Zn et Cd. Cette activité accrue du mercure s'explique par son état liquide qui facilite sensiblement l'allure des réactions. Mais en réalité les propriétés métalliques des éléments dans la suite Zn — Cd — Hg s'affaiblissent considérablement. On s'en rend compte si l'on se reporte fig. 178 où sont comparées les chaleurs de formation en kilocalories par équivalent-gramme des combinaisons analogues des éléments considérés: elles diminuent dans tous les cas quand on passe de Zn à Hg.

Dans la série des potentiels normaux le zinc est disposé à gauche du fer, le cadmium, un peu plus à droite et le mercure, beaucoup plus à droite que l'hydrogène. Bien que Zn et Cd présentent un caractère beaucoup plus métallique que l'hydrogène, ils ne chassent pratiquement pas ce dernier de l'eau, la surface des métaux se recouvrant rapidement d'une couche d'oxyde protectrice. Dans les acides HCl et H_2SO_4 dilués le zinc se dissout facilement, la dissolution du cadmium s'effectue plus lentement, alors que le mercure y est insoluble. Les trois éléments se dissolvent aisément dans l'acide nitrique.

C'est ainsi qu'avec le mercure la réaction intervient d'après l'équation

$$3Hg + 8HNO_3 = 3Hg(NO_3)_2 + 2NO + 4H_2O$$

Le zinc se distingue des métaux analogues par sa solubilité dans les solutions concentrées des bases:

$$Zn + 2NaOH = Na_2ZnO_2 + H_2$$

Le zinc et le cadmium forment une suite unique de composés correspondant aux éléments *divalents*. Le mercure est caractérisé en outre par des dérivés dans lesquels il est *monovalent* au point de vue électrochimique. Les combinaisons de ce type seront considérées à part à la fin du paragraphe. A l'opposé des dérivés de Zn et de Cd qui ne sont pas trop toxiques, le mercure même ainsi que ses combinaisons sont des poisons éminemment violents.

On obtient des *oxydes* EO de zinc et de ses analogues par combinaison directe des éléments à l'oxygène à chaud. A l'opposé de ZnO blanc, les oxydes analogues de Cd et de Hg présentent une coloration brune (CdO) ou rouge vermillon (HgO). A l'état finement broyé, l'oxyde de mercure devient jaune. Les oxydes de Zn, Cd et Hg sont presque insolubles dans l'eau, mais se dissolvent facilement dans les acides en donnant des sels correspondants.

Les *hydroxydes* $E(OH)_2$ de zinc et de cadmium qui correspondent aux oxydes EO se déposent sous forme de précipités blancs gélatineux quand on soumet les solutions de sels de Zn et de Cd à l'action de bases fortes. L'*hydroxyde de zinc* $Zn(OH)_2$ est *amphotère* (avec prédominance des propriétés basiques sur les propriétés acides) et se dissout, pour cette raison, dans un excès de bases fortes avec formation de *zincates* (notamment Na_2ZnO_2). L'*hydroxyde de cadmium* $Cd(OH)_2$ ne manifeste de façon nette que des propriétés *basiques*. Les deux hydroxydes se dissolvent facilement dans les acides.

L'*hydroxyde de mercure* $Hg(OH)_2$ qui leur est analogue élimine l'eau à l'état naissant. Pour cette raison, quand on fait agir des bases fortes sur les sels de Hg:

$$2NaOH + Hg(NO_3)_2 = 2NaNO_3 + HgO \downarrow + H_2O$$

on obtient un précipité d'oxyde de mercure jaune. Cet oxyde est insoluble dans un excès d'alcali, mais il forme facilement des sels sous l'action des acides.

Tout comme les cations Zn^{2+}, Cd^{2+} et Hg^{2+}, la plupart de leurs sels sont également incolores. Les nitrates et les sulfates de zinc et de ses analogues se dissolvent aisément dans l'eau. Dans la suite Zn — Cd — Hg la solubilité des fluorures augmente, et celle-ci d'autres sels halogénés (et la plupart des autres sels) diminue. Les dérivés des acides minéraux faibles (comme H_2CO_3, H_2S, etc.)

sont en général peu solubles dans l'eau. La solution très diluée de *chlorure de mercure-II* (*chlorure mercurique* ou *sublimé corrosif*) $HgCl_2$ est l'un des désinfectants les plus utilisés.

Certains sels de Cd^{2+} et de Hg^{2+} (et partiellement ceux de Zn^{2+}) sont beaucoup moins dissociés en solutions que les sels du type MX_2. Cela est vrai en particulier pour les sels halogénés de Cd et de Hg (excepté les fluorures), le degré de dissociation diminuant quand on passe dans la suite Cl^- — Br^- — I^-. C'est le *cyanure de mercure-II* $Hg(CN)_2$ qui est particulièrement peu dissocié, sa solution n'étant pratiquement pas conductrice du courant électrique. Par contre, les nitrates et sulfates de Cd^{2+} et de Hg^{2+} sont dissociés d'une façon normale.

Les sels normalement dissociés de Zn et de ses analogues sont soumis en solutions à une hydrolyse profonde qui s'intensifie dans la suite Zn — Cd — Hg. Certains sels de Zn, Cd et Hg donnent naissance à des complexes parmi lesquels prédominent les types $M[EX_3]$ et $M_2[EX_4]$. On peut citer à titre d'exemple le *tétra-iodomercurate-II de potassium* (*mercuriodure de potassium*) $K_2[HgI_4]$ incolore.

L'interaction des ions $Zn^{\cdot\cdot}$ et $Cd^{\cdot\cdot}$ avec l'ammoniac s'accompagne de la formation de complexes suivant le schéma

$$E^{\cdot\cdot} + 4NH_3 = [E(NH_3)_4]^{\cdot\cdot}$$

Pour Hg^{2+} c'est la substitution de l'hydrogène de l'ammoniac qui est beaucoup plus typique. C'est ainsi que dans la solution de $HgCl_2$ d'après la réaction

$$HgCl_2 + 2NH_3 = NH_2HgCl + NH_4Cl$$

il se dépose un précipité blanc de *chloroamidure mercurique* NH_2HgCl. Le mercure est très caractérisé aussi par les différents imidures de la base qui répond à la formule $HN(HgOH)_2$. Le plus connu parmi ces composés est l'iodo-imidure qui forme un précipité brun lorsqu'on fait réagir l'ammoniac (ou des sels d'ammonium) sur la solution alcaline de $K_2[HgI_4]$. Sa formation obéit à l'équation

$$NH_3 + \underset{\text{Réactif de Nessler}}{2K_2[HgI_4]} + 3KOH = HOHgNHHgI + 7KI + 2H_2O$$

Cette réaction est utilisée pour détecter l'ammoniac.

A l'encontre des deux autres éléments du sous-groupe considéré, on connaît pour le mercure un certain nombre de dérivés dans lesquels il est monovalent au point de vue électrochimique. En réalité, dans tous ces dérivés on constate la présence du groupement d'atomes $—Hg_2—$, les deux atomes de mercure étant divalents, mais chacun d'eux étant utilisé pour la formation d'une liaison à carac-

tère ionique partiel d'après le schéma —Hg— Hg—. Etant donné que ce groupement n'est pas décomposé par dissociation électrolytique, les solutions contiennent l'ion complexe $Hg_2^{\cdot\cdot}$.

Les corps qui renferment le groupement $—Hg_2—$ portent le nom de combinaisons de l'*oxyde de mercure-I* (ou *hémioxyde de mercure* ou enfin *oxyde mercureux*). L'ion Hg_2^{2+} est incolore. La plupart des sels qui en dérivent sont difficilement solubles dans l'eau. Ceux, peu nombreux d'ailleurs, qui sont bien solubles se dissocient sensiblement et s'hydrolysent d'une façon notable. On pourrait citer comme composés de ce type le *nitrate de mercure-II* (ou *nitrate mercureux*) $Hg_2(NO_3)_2$ facilement soluble dans l'eau, qui se forme par action de HNO_3 sur un excès de mercure:

$$6Hg + 8HNO_3 = 3Hg_2(NO_3)_2 + 2NO + 4H_2O$$

En pratique le plus important est le *chlorure de mercure-I* (ou *chlorure mercureux*) Hg_2Cl_2, presque insoluble dans l'eau. Il est utilisé en thérapeutique sous le nom de *calomel* comme purgatif et vermifuge.

Sous l'action des oxydants les combinaisons de l'oxyde de mercure-I se transforment assez facilement en celles de l'oxyde de mercure-II:

$$Hg_2Cl_2 + Cl_2 = 2HgCl_2$$

Par contre, les réducteurs transforment aisément les dérivés de l'oxyde de mercure-II en ceux de l'oxyde de mercure-I:

$$2HgCl_2 + SO_2 + 2H_2O = Hg_2Cl_2 + H_2SO_4 + 2HCl$$

En présence d'un excès de réducteur ce processus aboutit souvent à la libération du mercure métallique:

$$Hg_2Cl_2 + SO_2 + 2H_2O = H_2SO_4 + Hg + 2HCl$$

De nombreux sels de Hg_2^{2+} sont caractérisés par la décomposition en sel correspondant de Hg^{2+} et en mercure métallique:

$$Hg_2X_2 = HgX_2 + Hg$$

Dans certains cas (comme celui de $HgCl_2$, Hg_2SO_4) cette décomposition n'a lieu que sous l'action de la lumière ou de la chaleur et va d'ailleurs très lentement. Dans d'autres cas, comme celui de $Hg_2(CN)_2$, Hg_2S, la réaction se déroule si rapidement dès la formation du sel de Hg_2^{2+} que ce dernier ne peut pas être isolé. Ainsi, la réaction de $Hg_2(NO_3)_2$ avec KCN s'écrit schématiquement:

$$Hg_2(NO_3)_2 + 4KCN = 2KNO_3 + K_2[Hg(CN)_4] + Hg$$

En confrontant Zn, Cd et Hg avec les termes principaux du groupe II (le béryllium et le magnésium), on peut noter que certaines pro-

priétés dans la suite Be — Hg varient d'une façon très régulière. On peut citer à titre d'exemple les points de fusion et d'ébullition des éléments qui diminuent successivement quand on passe de Be à Hg.

Pourtant, pareille régularité dans la variation de nombreuses autres propriétés est encore plus caractéristique de la suite Be — Ra. Nous y constatons notamment l'accroissement rigoureusement progressif des rayons atomiques et ioniques, le renforcement net du caractère basique des hydroxydes, l'augmentation de la solubilité de ceux-ci dans l'eau, l'élévation de la stabilité thermique des sels, etc.

Considérées ensemble, ces deux confrontations montrent qu'au point de vue de la variation régilière de leurs propriétés, Be et Mg pourraient être classés comme premiers termes des deux sous-groupes, mais qu'au point de vue des propriétés de leurs combinaisons Be et Mg ne peuvent faire partie que du sous-groupe du calcium.

XIII

GROUPE I DE LA CLASSIFICATION PÉRIODIQUE

1 2	*3*	Li	6,939				
1 8 2	*11*	Na	22,9898				
1 8 8 2	*19*	K	39,102				
				29	Cu	63,54	1 18 8 2
1 8 18 8 2	*37*	Rb	85,47				
				47	Ag	107,870	1 18 18 8 2
1 8 18 18 8 2	*55*	Cs	132,905				
				79	Au	196,967	1 18 32 18 8 2
1 8 18 32 18 8 2	*87*	Fr	[223]				

La structure des couches électroniques externes dans les atomes des éléments du groupe I fait supposer qu'ils sont dénués de toute tendance à capter les électrons. D'autre part, la cession de l'unique électron externe devrait, semble-t-il, se faire très facilement en conduisant à la formation des cations *monovalents* stables.

Comme le montre l'expérience, ces hypothèses ne sont tout à fait justifiées que pour les éléments de la colonne gauche (Li et ses analogues). Pour le cuivre et ses analogues ces hypothèses ne sont exactes qu'avec restriction: ces corps ne manifestent aucune tendance à gagner des électrons. D'autre part, leur couche à 18 électrons, la plus éloignée du noyau, s'avère assez instable et peut partiellement céder des électrons. Cette propriété explique la coexistence des ions Cu^+, Ag^+ et Au^+ monovalents avec des composés des éléments considérés ayant des valences supérieures.

De telles divergences entre les hypothèses découlant des modèles atomiques et les résultats de l'étude expérimentale montrent que l'examen des propriétés des éléments compte tenu seulement de leurs configurations électroniques sans considérer les autres particularités n'est pas toujours suffisant pour caractériser au point de vue chimique ces éléments même à titre très approximatif.

§ 1. **Métaux alcalins.** Le nom de métaux alcalins appliqué aux éléments de la suite Li — Cs est dû au fait que leurs hydroxydes

sont des alcalis (ou bases) forts. Le *sodium* et le *potassium* se classent parmi les éléments les plus abondants: 2,0 (Na) et 1,1 % (K) du nombre total d'atomes de l'écorce terrestre. La teneur de cette dernière en *lithium* (0,02 %), *rubidium* (0,004 %) et *césium* (0,00009 %) est beaucoup plus basse et celle en *francium* est insignifiante.

Dans la nature les métaux alcalins se rencontrent exclusivement à l'état combiné. Le sodium et le potassium entrent toujours dans la composition d'un grand nombre de silicates très répandus. Le chlorure de sodium NaCl, le plus important parmi les minerais sodifères, est toujours présent dans l'eau de mer. Dans certaines régions du globe il forme sous la couverture de roches sédimentaires d'immenses gisements de *sel gemme*. Dans des couches supérieures de ces gisements on trouve parfois des amas de sels potassiques (sous forme de *sylvinite* $KCl \cdot NaCl$, de *carnallite* $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$, etc.) qui servent de source principale pour la production des composés de potassium. On connaît peu de gisements de sels potassiques présentant un intérêt industriel. Le plus important est celui de Solikamsk (U.R.S.S.).

On connaît plusieurs minerais de lithium, par exemple le *spodumène* ou le *triphane* $LiAl(SiO_3)_2$; toutefois leurs amas considérables sont rares.

Le rubidium et le césium se rencontrent presque exclusivement sous forme d'impuretés accompagnant d'autres métaux alcalins. On trouve presque toujours des traces de francium dans les minerais uranifères.

Les composés de sodium et de potassium ont une grande importance pour la vie. Il suffit de se rappeler que l'homme consomme de 5 à 10 kg de NaCl par an. De même les plantes nécessitent les sels de potassium. Il s'ensuit qu'environ 90 % de tous les composés potassiques extraits du sol sont employés comme engrais. Les autres 10 % ainsi que d'énormes quantités de composés de sodium, sont utilisés dans l'industrie. Jusqu'ici les composés de Li trouvent des utilisations relativement restreintes et ceux de Rb et de Cs ont des débouchés très limités.

Les métaux alcalins peuvent être isolés à l'état libre par électrolyse de leurs chlorures en fusion. C'est le sodium qui est le plus important au point de vue pratique. Sa production annuelle dans le monde dépasse 50 000 tonnes.

Le schéma de l'installation pour la fabrication du sodium métallique par électrolyse de NaCl fondu est représenté fig. 179. Le bain se compose d'un récipient en acier garni intérieurement de chamotte. Il est muni d'une anode en graphite *A* et d'une cathode annulaire en fer *C* entre lesquelles est installé un diaphragme en forme de grille. On utilise généralement comme électrolyte non pas NaCl pur (F = 800°), mais un mélange plus fusible de NaCl + 25 % de NaF et 12 % de KCl (ce qui permet de conduire l'électrolyse à 610-650°). Le sodium métallique se réunit à la partie supérieure de l'enceinte cathodique

annulaire et passe dans le collecteur. Au fur et à mesure que l'électrolyse avance on ajoute du NaCl dans le bain.

En l'absence de l'air, le lithium et ses analogues sont des corps blancs d'argent avec un fort éclat métallique. Tous les métaux alcalins sont caractérisés par des densités relatives modérées, leur faible

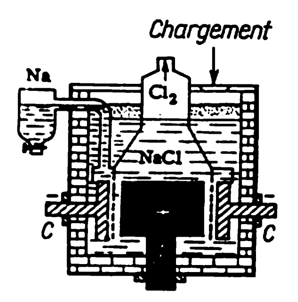


Fig. 179. Electrolyseur pour l'obtention de sodium (vue schématique)

dureté, leurs bas points de fusion et d'ébullition et leur bonne conductivité électrique. Les principales constantes de ces éléments sont résumées au tableau ci-après:

Propriétés	Li	Na	K	Rb	Cs
Densité relative	0,53	0,97	0,86	1,5	1,9
Dureté (diamant = 10)	0,6	0,4	0,5	0,3	0,2
Chaleur spécifique ($H_2O = 1$)	0,84	0,29	0,17	0,08	0,05
Conductivité électrique (Hg = 1)	11	21	14	8	5
Point de fusion (°C)	186	98	63	39	28
Point d'ébullition (°C)	1 336	890	770	680	670

Les variations des constantes dans la suite Li — Cs sont illustrées fig. 180.

Grâce à leur faible densité Li, Na et K flottent sur l'eau (Li flotte même à la surface du pétrole lampant). Les alcalins se laissent aisément découper au couteau. Le césium, le plus tendre parmi eux, a une dureté au plus égale à celle de la cire. Tous sont solubles dans le mercure (le lithium s'y dissout moins bien que les autres). Les métaux alcalins et leurs combinaisons volatiles colorent en teintes caractéristiques la flamme bleue d'un bec de gaz. Le lithium lui confère une coloration rouge carmin, le sodium donne une coloration jaune vif, le potassium, le rubidium et le césium rose violacé.

Au point de vue chimique le lithium et ses analogues sont des métaux extrêmement réactionnels (leur activité augmentant généralement quand on passe de Li à Cs). Dans tous leurs composés

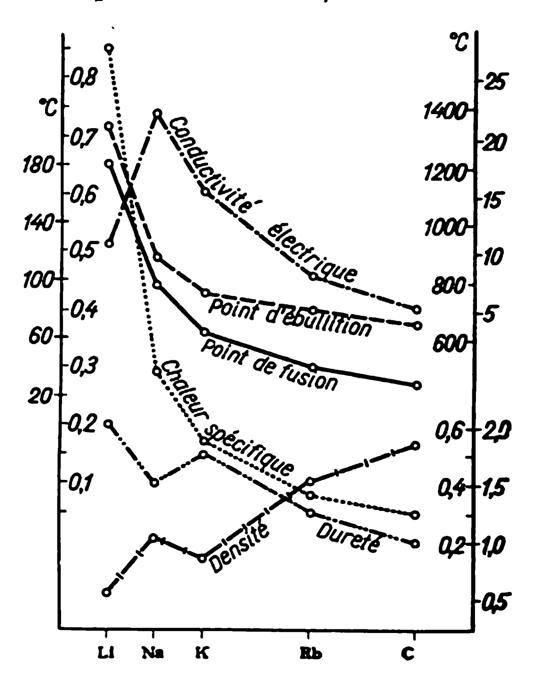


Fig. 180. Propriétés des métaux alcalins

les métaux alcalins sont *monovalents.* Placés à l'aile extrême gauche de la série des potentiels normaux, ils réagissent énergiquement avec l'eau:

$$2E + 2H_2O = 2EOH + H_2$$

Au cours de la réaction avec Li et Na le dégagement de l'hydrogène n'est pas suivi de l'inflammation de ce dernier. Dans le cas du potassium l'hydrogène s'enflamme, tandis que dans le cas de Rb et de Cs cette réaction s'accompagne d'une explosion.

Au contact de l'air les coupures fraîches de Na et de K (celles de Li dans une moindre mesure) se couvrent immédiatement d'une pellicule friable de produits d'oxydation. Pour cette raison, on conserve de préférence le sodium et le potassium sous une couche de pétrole. Chauffés à l'air, Na et K brûlent énergiquement, le rubidium et le césium s'enflamment spontanément dès la température ordinaire.

En présence de traces d'humidité, les métaux alcalins s'enflamment dans une atmosphère de chlore. Les réactions du césium, rubidium et potassium avec le brome liquide s'accompagnent d'une violente explosion, alors que le sodium et le lithium à la température ordinaire ne réagissent que superficiellement. Dans le cas de

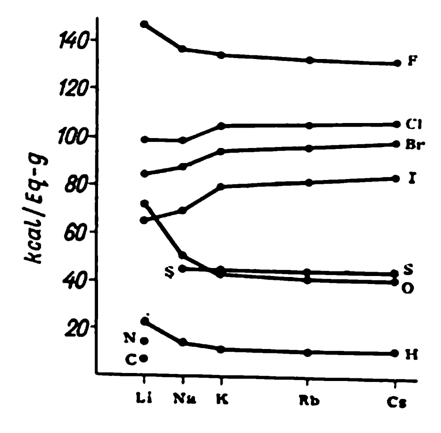


Fig. 181. Chaleurs de formation des combinaisons des métaux alcalins

l'iode les réactions ne se déroulent énergiquement qu'à chaud. Dans tous les cas des réactions avec les halogènes le produit résultant est un sel EHal correspondant.

La formation de *sulfure* E_2S, lorsqu'on triture au mortier le métal alcalin avec du soufre en poudre, s'accompagne d'une explosion. Seul le lithium se combine directement à l'azote et au carbone. La formation de son *nitrure* Li_3N se fait lentement dans une atmosphère d'azote à la température ordinaire. Par contre, le *carbure de lithium* Li_2C_2 ne peut être obtenu à partir des éléments qu'à chaud.

Les chaleurs de formation des combinaisons des métaux alcalins sont confrontées fig. 181.

Chauffés dans l'atmosphère d'hydrogène, le lithium et ses analogues forment des *hydrures* EH qui présentent le caractère de sels typiques dans lesquels l'ion négatif est l'hydrogène (H^-). Par leur aspect extérieur et la plupart des propriétés physiques les hydrures des métaux alcalins ressemblent aux sels halogénés correspondants. C'est ainsi que LiH, mieux étudié que les autres, forme des cristaux incolores durs (type NaCl) qui fondent à 680° en l'absence de l'air sans se décomposer. Quand LiH fondu est soumis à l'électrolyse, son hydrogène se dégage à l'anode, ce qui démontre bien que ce corps a la nature d'un sel.

Les hydrures des métaux alcalins se comportent comme des réducteurs énergiques. Leur réaction avec l'eau se déroule brutalement:

$$EH + H_2O = H_2 \uparrow + EOH$$

ou sous forme ionique:

$$H^- + H^+ = H_2 \uparrow$$

La combustion des métaux alcalins dans un excès d'oxygène entraîne la formation de corps de composition suivante:

Formule	Li_2O	Na_2O_2	KO_2	RbO_2	CsO_2
Couleur	blanc	blanc	jaune	jaune	jaune

Parmi tous ces corps considérés le seul oxyde normal est Li_2O, tous les autres étant des *peroxydes*.

C'est le *peroxyde de sodium* Na_2O_2 qui trouve principalement des applications pratiques. On l'obtient par combustion du sodium métallique dans des chambres d'aluminium:

$$2Na + O_2 = Na_2O_2$$

Le produit formé se présente sous forme d'une poudre ou de granules de couleur jaunâtre.

La réaction de Na_2O_2 avec l'eau s'accompagne de l'hydrolyse:

$$Na_2O_2 + 2H_2O \rightleftarrows 2NaON + H_2O_2$$

C'est le dégagement de H_2O_2 au cours de cette réaction qui explique l'emploi de peroxyde de sodium pour le blanchiment des matériaux. La réaction de Na_2O_2 avec le gaz carbonique:

$$2Na_2O_2 + 2CO_2 = 2Na_2CO_3 + O_2$$

explique l'utilisation de Na_2O_2 comme *source d'oxygène* dans les masques à gaz isolants et dans les sous-marins. Le peroxyde de sodium réagit si énergiquement avec les corps facilement oxydables que l'explosion peut parfois s'ensuivre même par attouchement.

Le peroxyde de sodium pur ou mélangé d'additifs (comme la chaux chlorée avec des sels de Ni ou de Cu) porte le nom technique d'*oxylithe*. Les préparations d'oxylithe combinées sont surtout commodes pour l'obtention de l'oxygène qui se dégage sous l'action de l'eau.

Les peroxydes de K, Rb et Cs du type EO_2 sont des corps solides dont le point de fusion est voisin de 400°. Ils sont tous déliquescents à l'air et se comportent comme des oxydants très énergiques. Leur réaction avec les acides dilués se déroule comme suit:

$$2EO_2 + H_2SO_4 = E_2SO_4 + H_2O_2 + O_2$$

Le réseau cristallin de EO_2 est semblable à celui de CaC_2 (fig. 133), c'est-à-dire qu'il est formé par des ions E^+ et O_2^-. Le peroxyde de potassium KO_2 est parfois introduit dans l'oxylithe. La réaction de cette dernière avec le gaz carbonique se déroule dans ce cas d'après la réaction globale :

$$Na_2O_2 + 2KO_2 + 2CO_2 = Na_2CO_3 + K_2CO_3 + 2O_2$$

c'est-à-dire que le gaz carbonique est remplacé par un volume égal d'oxygène.

Les *oxydes* normaux des métaux alcalins (excepté Li_2O) ne peuvent être obtenus que par voie indirecte. Ce sont tous des corps solides de coloration suivante :

Oxyde	Li_2O	Na_2O	K_2O	Rb_2O	Cs_2O
Couleur	blanc	blanc	blanc	jaune	orangé

L'oxyde de lithium est hydraté assez lentement. Par contre, les oxydes d'autres métaux alcalins réagissent avec l'eau d'une façon très énergique :

$$E_2 + H_2O = 2EOH$$

Cela s'accompagne d'un intense dégagément de chaleur. Les oxydes des métaux alcalins ne trouvent pas jusqu'à présent d'applications directes.

Les *hydroxydes* EOH des métaux alcalins sont des corps incolores, très hygroscopiques qui corrodent la plupart des matériaux avec lesquels ils entrent en contact. Ces hydroxydes sont facilement solubles dans l'eau et dans l'alcool. Leur dissociation en ions étant beaucoup plus avancée que celle des hydroxydes de tous les autres métaux, ces corps sont les *bases les plus fortes*.

On a confronté ci-après les propriétés des hydroxydes des métaux alcalins :

Corps		LiOH	NaOH	KOH	RbOH	CsOH
Densité relative		2,5	2,1	2,0	3,2	3,7
Point de fusion (°C)		450	328	360	300	275
Solubilité dans l'eau (mole/l de H_2O)	à 15°	5,3	26,4	19,1	17,9	25,8
	à 30°	5,4	29,8	22,6	16,9	20,2

A l'opposé des hydroxydes de tous les autres métaux, NaOH et ses analogues n'éliminent pas l'eau même portés jusqu'à leur température d'ébullition (NaOH à 1 388°, KOH à 1 324°). La seule exception est LiOH qui commence à perdre son eau dès 600°. Etant donné qu'à l'état fondu les alcalis attaquent fortement les récipients de verre, de porcelaine et (en présence de l'air) de platine, on utilise pour les mettre en fusion des récipients en argent, nickel ou fer.

Sous l'action des bases fortes la peau humaine gonfle fortement et devient glissante, ensuite il se forme sur la peau un ulcère profond, très douloureux. Il faut immédiatement laver à grande eau les projections d'alcalis venues accidentellement en contact avec les mains ou les vêtements. Enduire ensuite l'endroit attaqué d'une solution très diluée d'un acide quelconque et rincer de nouveau à l'eau. Les tissus en fibres d'origine animale sont rapidement désintégrés par action des alcalis, alors que les fibres végétales y résistent assez fortement (par contre, les acides détruisent plus rapidement les fibres végétales que celles d'origine animale).

L'*hydroxyde de sodium* (dit également *soude* ou *soude caustique*) est consommé par les industries les plus variées. Sa production mondiale annuelle atteint plusieurs millions de tonnes, la majeure partie étant fabriquée par électrolyse des solutions de chlorure de sodium. Actuellement, on utilise plus rarement la double décomposition entre le carbonate de sodium et la chaux éteinte:

$$Na_2CO_3 + Ca(OH)_2 = CaCO_3 \downarrow + 2NaOH$$

(Cette réaction s'appelait jadis *caustification des alcalis.*)

Parmi les hydroxydes d'autres métaux alcalins, seule la *potasse caustique* KOH trouve des applications pratiques importantes. On la produit industriellement par électrolyse des solutions de chlorure de potassium.

L'électrolyse des solutions de NaCl (et de KCl) est l'un des principaux procédés de l'industrie chimique. Elle permet en effet d'obtenir simultanément deux produits techniques essentiels: la soude caustique et le chlore libre (VII, § 2). On obtient également l'hydrogène comme sous-produit.

La condition primordiale pour la marche correcte d'un électrolyseur consiste à exclure toute interaction entre les corps formés (la base et le chlore). On peut y parvenir en supprimant tout mélange, même léger, des solutions anodique et cathodique. Dans le *procédé à diaphragme* qui est le plus souvent employé (voir fig. 91) les compartiments anodique et cathodique sont séparés au moyen d'un diaphragme en carton d'amiante bien perméable aux liquides. L'anode est fabriquée en graphite et la cathode en fer. Au cours de l'électrolyse la solution de chlorure de métal alcalin arrive en continu dans le compartiment anodique, tandis que la lessive alcaline (solution de chlorure de métal alcalin et de base en mélange) quitte d'une façon ininterrompue le compartiment cathodique. Le chlorure est cristallisé par évaporation. La solution obtenue de NaOH est soumise à l'évaporation dans des cuves en fer après quoi on soumet le résidu sec à la fusion.

On peut citer comme exemple d'unité pour le *procédé électrolytique au mercure* le bain représenté schématiquement fig. 182. Le compartiment cathodique *C* y est complètement séparé du compartiment anodique *A* par des cloisons latérales étanches et une couche de mercure reposant sur une plaque mince en matériau à pores fins (*P*). L'anode est constituée d'électrodes en graphite *G*, alors que la cathode est représentée par la couche de mercure et une électrode auxiliaire en fer *F*. Au cours de l'électrolyse de la solution de NaCl renfermée dans le compartiment anodique, le chlore se dégage à l'anode, tandis que les cations se déposent sur le mercure en formant l'amalgame de sodium. Ce dernier ayant une densité relative inférieure à celle du mercure flotte à la surface de la couche de mercure et réagit avec l'eau qui remplit le compartiment cathodique. On obtient alors de l'hydroxyde de sodium et de l'hydrogène (à l'électrode *F*). L'hydroxyde de sodium obtenu par ce procédé se distingue par sa grande dureté.

Les ions des métaux alcalins sont incolores. Presque tous les sels qu'ils forment avec les acides ordinaires sont très solubles dans l'eau. A l'opposé des sels de K, Rb et Cs qui se séparent sans eau de cristallisation, les sels de lithium sont caractérisés par la formation d'hydrates cristallisés. Le sodium occupe une position intermédiaire. Par hydrolyse en solution les sels des métaux alcalins et des acides faibles manifestent une réaction alcaline. Les complexes avec l'ion du métal alcalin comme élément central ne sont connus que pour le lithium. Par contre, les complexes dans lesquels les ions du

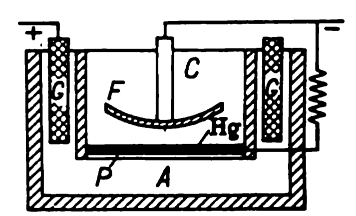


Fig. 182. Electrolyse selon le procédé au mercure (vue schématique)

métal alcalin se disposent dans la sphère externe se rencontrent communément. Un grand nombre parmi eux se distinguent par leut haute stabilité qui augmente quand on passe de Li à Cs.

Les sels *halogénés* des éléments considérés sont des corps cristallins, assez réfractaires, très solubles dans l'eau (fig. 183) à l'exception de LiF et en partie de NaF.

C'est NaCl qui est le plus intéressant au point de vue pratique. Outre la consommation avec les produits alimentaires (de là vient son nom de *sel de cuisine*), le chlorure de sodium est utilisé en quantités énormes dans l'industrie. Sa consommation annuelle dans le monde se chiffre par des dizaines de millions de tonnes.

Les sources industrielles de NaCl sont, d'une part, les gisements naturels de sel gemme et, d'autre part, les eaux de mer et de lacs salés (comme le lac Baskountchak en U.R.S.S.). Le sel gemme, extrait de ses gisements par simple abattage, est ensuite broyé. Ce sel est souvent si pur qu'il ne demande aucune épuration subséquente. On extrait NaCl de l'eau de mer et des lacs salés par évaporation de la saumure exposée aux rayons solaires ou par congélation de l'eau. Le produit brut obtenu de cette manière est souvent pollué par des impuretés (les ions $Ca^{••}$, $Mg^{••}$ et $SO_4^{''}$). A l'air humide ce sel absorbe l'humidité et se prend en masse. Par contre, le sel de cuisine pur n'est pas hygroscopique. Il est à noter que parmi les autres halogénures des métaux alcalins, c'est KCl, matière première des engrais potassiques, qui a une importance énorme.

Les *nitrates* alcalins sont assez fusibles et se dissolvent bien dans l'eau (fig. 184). Le *nitrate de potassium* (*salpêtre*) KNO_3 et le *nitrate de sodium* (*salpêtre du Chili*) $NaNO_3$ sont les seuls parmi les nitrates à avoir de l'intérêt pratique. Les deux sels sont utilisés comme engrais azotés. On obtient le premier comme sous-produit de la fabrication de l'acide nitrique (aux dépens des oxydes de l'azote des gaz résiduaires absorbés par les alcalis). Le deuxième sel s'obtient par double décomposition entre KCl et $NaNO_3$.

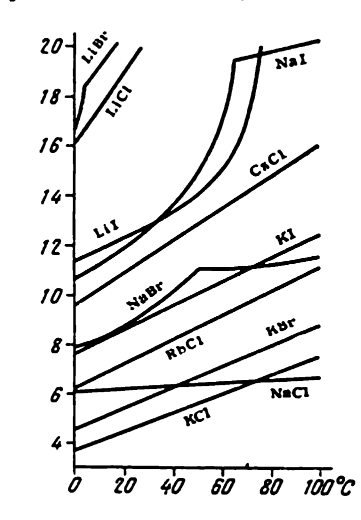


Fig. 183. Solubilité des halogénures (mole/l de H_2O)

Fig. 184. Solubilité des nitrates (mole/l de H_2O)

L'acide carbonique, étant un diacide, forme avec les métaux alcalins des sels de deux types: des hydrogénocarbonates $EHCO_3$ (acides) et des carbonates E_2CO_3 (neutres). On connaît les hydrogénocarbonates de tous les métaux alcalins à l'exception de Li. Ils se séparent des solutions sans eau de cristallisation. Par chauffage les hydrogénocarbonates se transforment assez facilement en sels neutres de l'acide carbonique:

$$2EHCO_3 = E_2CO_3 + CO_2 + H_2O$$

Leur stabilité à la chaleur augmente dans la suite Na — Cs (fig. 185).

A l'exception de $NaHCO_3$, les hydrogénocarbonates considérés sont facilement solubles. Par suite de l'hydrolyse leurs solutions ont une réaction très légèrement alcaline. Quand on chauffe les solutions d'hydrogénocarbonates, elles dégagent une partie de CO_2 (conformément à la réaction de décomposition indiquée plus haut), et leur

réaction devient fortement alcaline. Au contact de l'air un tel dégagement de CO_2 par les solutions d'hydrogénocarbonates intervient très lentement même à la température ambiante. C'est surtout $NaHCO_3$ (*l'hydrogénocarbonate de sodium* ou le *bicarbonate de sodium*) qui trouve des applications pratiques. Il est utilisé en médecine, dans la pâtisserie, le ménage, etc.

Les carbonates neutres des métaux alcalins, à l'exception de Li_2CO_3, sont facilement solubles dans l'eau (fig. 186). En raison de l'hydrolyse leurs solutions ont une réaction fortement alcaline.

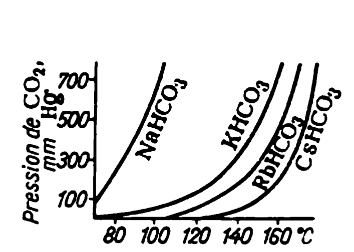


Fig. 185. Tension de dissociation des hydrogénocarbonates

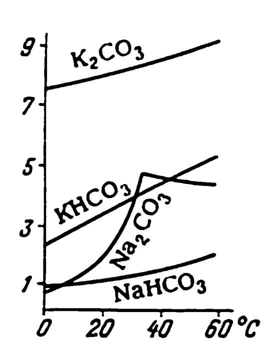


Fig. 186. Solubilité des carbonates (mole/l de H_2O)

Le plus important est le *carbonate de sodium* Na_2CO_3. Il est produit soit à l'état anhydre (cendres de soude), soit à l'état d'hydrate cristallisé efflorescent à l'air, de formule $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$ (vulgairement « cristaux »). Plusieurs industries consomment de grandes quantités de carbonate sodique. En outre, il est utilisé pour le blanchissage, etc.

Le *carbonate de potassium* K_2CO_3 est également consommé en quantités importantes par les industries (surtout en verrerie).

C'est le *procédé à l'ammoniac* * qui est le plus important dans la fabrication du carbonate sodique. Il repose sur la réaction

$$NaCl + NH_4HCO_3 \rightleftharpoons NaHCO_3 + NH_4Cl$$

dont l'équilibre, vu la faible solubilité de $NaHCO_3$, recule à droite. On sature d'abord la solution concentrée de NaCl par l'ammoniac et on la traite ensuite par le gaz carbonique (obtenu par calcination de $CaCO_3$). On filtre $NaHCO_3$ qui se sépare et on le transforme par chauffage en Na_2CO_3, le gaz carbonique formé retournant dans le

* Connu comme *procédé Solvay*.

cycle des opérations. On traite les solutions mères contenant NH_4Cl par de la chaux éteinte, et l'ammoniac qui se dégage est récupéré. Le seul résidu du procédé est $CaCl_2$ qui reste en solution.

Le schéma de principe d'une unité industrielle pour la production de carbonate de sodium par le procédé à l'ammoniac est représenté fig. 187. On calcine le calcaire dans le four *A*, le gaz carbonique formé arrivant dans la tour de carbonatation *B*. CaO est gâché par l'eau dans *C*. Puis on transvase la chaux éteinte dans le mélangeur *D* où elle rencontre NH_4Cl et en déplace l'ammoniac. L'ammoniac arrive dans l'absorbeur *E*, y sature une solution concentrée de NaCl qui est ensuite pompée dans la tour de carbonatation et y réagit avec

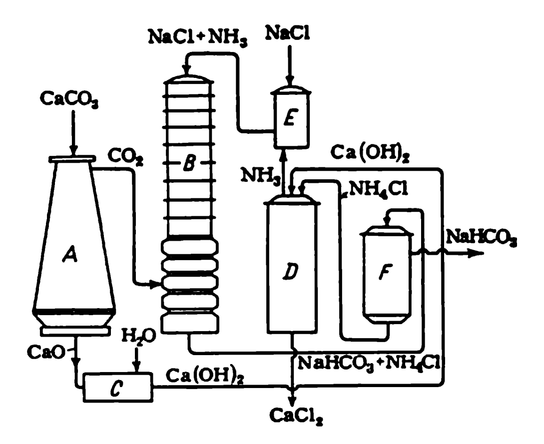


Fig. 187. Production du carbonate de sodium selon le procédé à l'ammoniac (schéma)

CO_2 en formant $NaHCO_3$ et NH_4Cl. Le premier de ces deux sels est retenu sur le filtre à vide *F*, le deuxième retourne par pompage dans le mélangeur *D*. Ainsi, on consomme continuellement NaCl et le calcaire, tandis qu'on obtient $NaHCO_3$ et $CaCl_2$ (ce dernier comme résidu de la fabrication). Par chauffage (« torréfaction ») l'hydrogénocarbonate de sodium se transforme en carbonate neutre.

Si on dispose de sources naturelles de Na_2SO_4, on peut utiliser de façon rentable un procédé de fabrication de carbonate de sodium plus ancien (*procédé au sulfate* ou *procédé Leblanc*). Il se réalise par fusion à 1 000° d'un mélange intime de Na_2SO_4, de calcaire et de charbon. La réaction est la suivante:

$$Na_2SO_4 + 2C + CaCO_3 = 2CO_2 \uparrow + Na_2CO_3 + CaS$$

On sépare le carbonate de sodium de CaS qui est difficilement soluble en traitant la masse fondue par l'eau. CaS, résidu de la fabrication, peut servir de la matière première pour la production de H_2S, donc de S.

Tout comme les carbonates, les *sulfates* des métaux alcalins peuvent être subdivisés en hydrogénosulfates $EHSO_4$ (acides) et sulfates E_2SO_4 (neutres). Les uns et les autres sont facilement solubles

dans l'eau (fig. 188). Dans l'industrie, c'est Na_2SO_4 et K_2SO_4 (surtout le premier) qui ont une importance pratique. Leur principal consommateur est l'industrie verrière. L'hydrate cristallisé de $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$, le *sel de Glauber* ou la *mirabilite*, s'emploie en médecine comme purgatif.

La production industrielle de Na_2SO_4 et de K_2SO_4 repose soit sur leur séparation à partir des minerais naturels, soit sur le traitement des chlorures correspondants par l'acide sulfurique. Dans ce dernier cas les sulfates sont les sous-produits de la production de l'acide chlorhydrique.

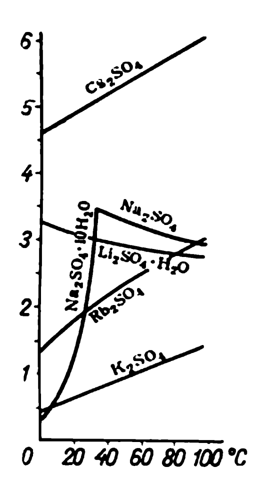


Fig. 188. Solubilité des sulfates (mole/l de H_2O)

En comparant les propriétés des métaux alcalins et de leurs composés, on voit que dans la suite Li — Cs elles varient très régulièrement. La même observation que pour B et Be : le premier terme du sous-groupe, le lithium, occupe une position un peu particulière. La faible solubilité de ses sels à anions CO_3^{2-}, PO_4^{3-} et F^- ainsi que de l'hydroxyde, la facilité avec laquelle celui-ci perd son eau sous l'action de la chaleur et certaines autres propriétés rapprochent le lithium du magnésium et du calcium. Toutefois, le lithium est un métal alcalin typique.

§ 2. Sous-groupe du cuivre. La teneur de l'écorce terrestre en *cuivre* est de 0,003 %, celle en *argent* de $2 \cdot 10^{-6}$ % et celle en *or* de $5 \cdot 10^{-8}$ %.

Le cuivre et l'argent se rencontrent essentiellement sous forme de *sulfures*. Parmi les gisements de cuivre les plus importants sont la *chalcopyrite* $CuFeS_2$ et la *chalcosine* Cu_2S. Au point de vue industriel les minerais oxygénés comme la *cuprite* Cu_2O, la *malachite* $(CuOH)_2CO_3$, etc., présentent beaucoup moins d'intérêt.

Le sulfure d'argent en tant que minerai isolé (*argyrose* Ag_2S) se rencontre assez rarement. Par contre, on trouve très communément Ag_2S associé aux minerais sulfurés de Pb, Zn et Cu. L'or existe dans la nature surtout à l'état *natif*. Il est soit incrusté sous forme de paillettes dans les roches, soit disséminé parmi les graviers aurifères (placers), soit présenté sous forme de pépites isolées.

De même que l'or on rencontre parfois l'argent et le cuivre à l'état natif. C'est pour cette raison que les trois éléments ont été connus depuis la plus haute Antiquité.

Dans l'Antiquité et même au siècle dernier on extrayait l'or à partir des graviers aurifères provenant de l'érosion par les vents et de la désagrégation

par les eaux naturelles des gisements primaires contenant Au. A l'heure actuelle, l'or est extrait directement à partir de ces gisements soumis au concassage (bocardage) et au broyage.

La teneur moyenne en or des gisements aurifères exploités actuellement n'étant que de 0,001 % environ, la séparation de l'or de la gangue par le procédé de lévigation, assez ancien, fondé sur les différences de densité, devient onéreuse. On se sert à sa place du *procédé de cyanuration* qui permet d'extraire l'or même à partir des minerais les plus pauvres.

Pour ce faire, on traite en présence de l'air les graviers aurifères broyés par une solution excessivement diluée (concentration 0,03-0,2 %) de NaCN ou de KCN. Dans ce cas l'or passe en solution:

$$4Au + 8NaCN + 2H_2O + O_2 = 4Na[Au(CN)_2] + 4NaOH$$

il est séparé par action du zinc métallique:

$$2Na[Au(CN)_2] + Zn = Na_2[Zn(CN)_4] + 2Au$$

L'*affinage* (c'est-à-dire la séparation des impuretés) de l'or obtenu par un procédé quelconque se fait le plus souvent par action de H_2SO_4 concentré et chaud ou par électrolyse.



Fig. 189. Principaux matériaux solides de l'Antiquité

La majeure partie de l'*argent* extrait actuellement s'obtient non par traitement des minerais argentifères, mais par transformation des minerais sulfurés de Pb, Zn et Cu qui contiennent Ag comme impureté. L'affinage de Ag se fait par électrolyse.

L'élaboration du *cuivre* à partir de ses minerais sulfurés comporte plusieurs opérations. Tout d'abord on grille le minerai à l'air dans le but d'en éliminer la majeure partie du soufre. Puis on met en fusion le minerai grillé en présence de corps dits *fondants*: la gangue et une partie de fer se transforment en laitiers, tandis que Cu_2S, FeS et de faibles quantités d'autres impuretés forment le mélange appelé *matte* (qui s'accumule au fond de la sole du four). On fait passer la matte dans des convertisseurs spéciaux où le cuivre est libéré du soufre et du fer par soufflage d'air à travers la masse en fusion.

L'élaboration du cuivre à partir de ses minerais oxygénés est infiniment plus simple qu'à partir des minerais sulfurés: elle se ramène à une réduction facile par le charbon (coke). Il est probable que c'est par cette voie que l'on extrayait le cuivre dans l'Antiquité. Sa production en Egypte plus de 3000 ans avant notre ère atteignait déjà un chiffre important. Le cuivre fut probablement le premier métal largement utilisé pour la fabrication des outils de travail (fig. 189).

Etant donné que la teneur en cuivre des gisements exploitables ne dépasse pas 2 %, il est indispensable pour rendre leur utilisation rentable d'*enrichir* ou *concentrer* le minerai, c'est-à-dire d'augmenter sa teneur en métal en séparant les composés de ce dernier des stériles. On y parvient en utilisant le *procédé de flottation* (ou *de flottage*) des minerais qui repose sur les différences du pouvoir d'adsorption des particules de sulfures métalliques et de celles de gangue appartenant à la classe des silicates.

Si dans la solution aqueuse d'un corps organique faiblement polaire on place un mélange de poudres de silicate et de sulfure métallique, on constate qu'à la surface du silicate vont s'adsorber presque exclusivement les molécules d'eau, tandis qu'à celle du sulfure s'adsorberont les molécules faiblement polaires du corps organique dissous. Si, d'autre part, on fait passer à travers une telle solution des bulles d'air, celles-ci adsorberont aussi à leur surface des molécules faiblement polaires.

Les particules de sulfures métalliques revêtues de couches adsorbées identiques et les bulles d'air soufflées à travers la solution s'agglutinent facilement les unes aux autres. Par contre, les particules de silicates n'adhèrent pas aux bulles d'air. Si l'on agite de la poudre de minerai de cuivre finement pulvérisé

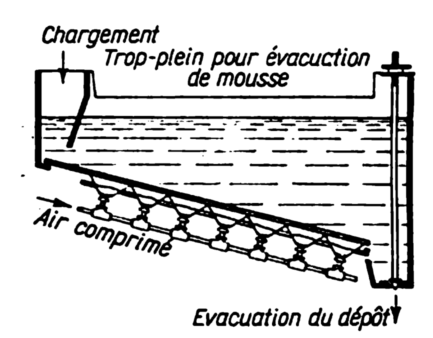


Fig. 190. Machine de flottation (schéma)

dans l'eau contenant une quantité modérée de corps organique faiblement polaire (huile de pin par exemple) et si l'on souffle de l'air à travers le système (fig. 190), les particules de sulfure de cuivre remonteront avec les bulles d'air et s'échapperont par-dessus le bord du récipient sous forme de mousse, tandis que les particules de silicates se déposeront au fond. C'est sur ce phénomène que repose la préparation des minerais par flottation (l'enrichissement), procédé servant à traiter annuellement plus de 100 millions de tonnes de minerais sulfurés de divers métaux.

A l'état élémentaire les métaux Cu, Ag et Au sont respectivement de couleur rouge, blanc et jaune. Leurs principales constantes sont confrontées dans le tableau ci-après, et le caractère des variations de leurs propriétés dans le cadre du sous-groupe est illustré fig. 191.

Les trois métaux sont caractérisés par leurs densités relatives importantes, par leurs assez hauts points de fusion et d'ébullition et par leur dureté relativement faible. La ductilité et la malléabilité du cuivre et de ses analogues (Au en particulier) sont[1] exceptionnellement élevées. Un gramme d'or suffit pour étirer des fils jusqu'à 3 km de longueur, on peut aussi le forger ou laminer en feuilles dont l'épaisseur peut descendre jusqu'à 0,0001 mm. De telles feuilles sont 500 fois plus minces que les cheveux humains. Elles présentent par réflexion une coloration jaune et sont vertes par transpa-

rence. Au point de vue de leur conductivité électrique et thermique les éléments du sous-groupe du cuivre dépassent tous les autres métaux.

Cu, Ag et Au forment des alliages entre eux et s'allient facilement à de nombreux autres métaux. Ils s'unissent notamment au mercure

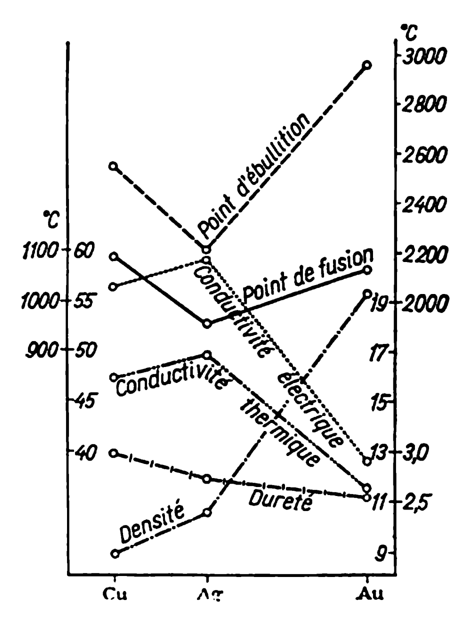


Fig. 191. Propriétés de Cu, Ag et Au

(Cu plus difficilement que les autres). C'est sur l'*amalgamation* aisée de Au que repose parfois le procédé d'extraction de l'or à partir des roches aurifères.

Propriétés	Cu	Ag	Au
Densité relative	9,0	10,5	19,3
Dureté (diamant = 10)	3,0	2,7	2,5
Conductivité électrique (Hg = 1)	57	59	40
Conductivité thermique (Hg = 1)	46	49	35
Point de fusion (°C)	1 083	961	1 063
Point d'ébullition (°C)	2 880	2 160	2 850

Le *cuivre* est consommé en électrotechnique et métallurgie. Dans la première le cuivre est surtout utilisé pour la fabrication des fils conducteurs et dans

la deuxième il sert à l'élaboration d'alliages: *bronzes* (avec l'étain), *laitons* (avec le zinc), etc. La production mondiale annuelle de Cu s'élève à environ 3 millions de tonnes.

L'*argent* sert en général à fabriquer les pièces de monnaie, l'argenterie et les parures. Les combinaisons de Ag sont employées en photographie. La production annuelle de l'argent dans le monde atteint 6 000 tonnes.

L'*or* constitue la base du système monétaire dans la plupart des pays. Il est également utilisé pour la fabrication de divers objets de luxe, pour la dorure d'autres métaux (vermeil), etc. La production annuelle de l'or s'élève à 1 000 tonnes par an.

Pour la fabrication des articles de bijouterie et autres objets de luxe on utilise des alliages d'argent ou d'or avec le cuivre dont la composition (le *titre*) s'exprime par le nombre de millièmes (parties pondérales ou, plus exactement, massiques) de métal précieux contenus dans 1 000 parties de l'alliage.

L'activité chimique du cuivre et de ses analogues est modérée et diminue rapidement dans la suite Cu — Ag — Au. L'or et l'argent sont inaltérables à l'air, tandis que le cuivre se recouvre peu à peu d'une pellicule dense de carbonate basique dite *vert-de-gris*. Seul le cuivre se combine directement à l'oxygène à chaud. Quant au soufre, il se combine non seulement à Cu mais aussi à Ag. Le cuivre, l'argent et l'or ne réagissent pas, même à hautes températures, avec l'hydrogène, l'azote et le carbone.

Bien plus facilement qu'avec les autres éléments le cuivre et ses analogues réagissent avec les halogènes libres. Le cuivre se combine aisément à eux dès la température ordinaire, dans le cas de l'argent la réaction n'intervient que lentement. L'or réagit seulement avec les halogènes secs à température élevée. Par contre, il se dissout facilement dans l'eau de chlore. Dans ces conditions une telle réaction intervient le plus lentement dans le cas de l'argent, sa surface se recouvrant d'une couche de chlorure d'argent difficilement soluble.

Les trois éléments sont disposés à *droite* de l'hydrogène dans la série des potentiels normaux. Le cuivre est un proche voisin de l'hydrogène, alors que l'or vient se placer au-delà de tous les autres métaux. Pour cette raison, même le cuivre n'arrive pas à se dissoudre dans les solutions d'acides comme HCl, H_2SO_4, etc., en l'absence d'oxydants. Le cuivre et l'argent se dissolvent bien dans les acides qui jouissent de propriétés oxydantes, comme HNO_3, etc. L'or n'y passe en solution que lorsque les propriétés oxydantes de l'acide se manifestent très énergiquement. Le meilleur solvant de l'or est le chlorure d'hydrogène saturé de chlore qui réagit avec Au d'après l'équation

$$2Au + 3Cl_2 + 2HCl = 2H[AuCl_4]$$

L'eau régale dissout bien l'or, elle aussi (IX, § 3). Les éléments du sous-groupe du cuivre résistent très bien à l'action de bases fortes.

L'argent dans ses combinaisons est surtout *monovalent*. Par contre, Cu et Au forment chacun deux séries de composés assez bien

connues, Cu étant *mono* et *divalent* et Au *mono* et *trivalent*. Les composés les plus stables et les plus importants au point de vue pratique sont, dans la plupart des cas, des dérivés du cuivre *divalent* et de l'or *trivalent*. Tous les composés solubles de Cu, Ag et Au sont toxiques.

La particularité la plus saillante de la plupart des composés des éléments considérés est la *facilité* avec laquelle ils se prêtent à la *réduction* en métal. Conformément à la position dans la série des

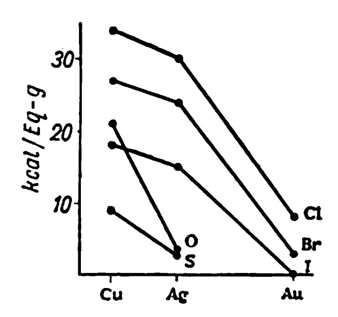


Fig 192. Chaleurs de formation des combinaisons de Cu, Ag et Au

potentiels normaux, c'est Au qui est réduit le plus aisément, alors que pour Cu la réduction intervient le plus difficilement. Un autre trait particulièrement marqué est la *tendance de ces éléments à la complexation*.

Obtenu par réduction, l'argent à l'état finement divisé trouve des applications intéressantes dans l'art sanitaire. Comme le montre l'expérience, l'ion $Ag^{\cdot}$ possède des propriétés bactéricides extrêmement actives. C'est ainsi que l'eau abandonnée pendant un certain temps dans des récipients en argent peut rester longtemps inaltérée, étant stérilisée par d'infimes concentrations de l'ion $Ag^{\cdot}$ qui naît au contact de l'eau avec l'argent métallique.

Les chaleurs de formation des composés de Cu, Ag et Au *monovalents* sont comparées fig. 192. On voit que ces chaleurs diminuent dans tous les cas où l'on passe de Cu à Au.

Les composés du type E_2O portent le nom d'*hémioxydes* (Ag_2O s'appelle parfois *oxyde d'argent*). Tous présentent des couleurs caractéristiques: Cu_2O est rouge, Ag_2O brun noirâtre, Au_2O gris-violet.

Les hémioxydes E_2O sont presque insolubles dans l'eau. Ils l'additionnent avec formation très modérée d'*hydroxydes* inférieurs EOH. Ces hydroxydes sont des *bases* de force moyenne. C'est ainsi que Ag_2O humide colore nettement au bleu le papier de tournesol.

De nombreux *sels* de Cu^+, Ag^+ et Au^+ sont colorés même lorsque la molécule contient un anion incolore. Presque tous les dérivés de Cu^+ et de Au^+ ne se dissolvent pas dans l'eau et à l'état humide sont assez instables. Aussi utilise-t-on très rarement ce genre de composés.

Par contre, les combinaisons de Ag^+ trouvent des applications très variées. Bien que la plupart des sels de Ag^+ soient difficilement solubles dans l'eau, on en connaît plusieurs qui se dissolvent bien. Ils donnent en solution une réaction neutre au tournesol. Au point de vue pratique le plus important est le *nitrate d'argent* $AgNO_3$. On l'obtient par la réaction

$$3Ag + 4HNO_3 = 3AgNO_3 + NO + 2H_2O$$

C'est un sel incolore, bien soluble dans l'eau: $AgNO_3$ sert à la préparation d'autres composés d'argent. Parmi ces derniers ce sont les *halogénures* presque insolubles dans l'eau: AgCl blanc, AgBr jaunâtre et AgI jaune, qui ont le plus d'intérêt. Leur décomposition sous l'action de la lumière avec dépôt de Ag métallique sert de base à la photographie. Tout comme les halogénures, la plupart d'autres combinaisons d'argent se décomposent sous l'influence de la lumière. Pour cette raison, on les conserve ordinairement (ainsi que leurs solutions) dans des bocaux en verre de teintes foncées.

Les sels de Cu, Ag et Au monovalents forment des complexes avec un certain nombre de molécules et d'ions (comme NH_3, CN^-, $S_2O_3^{2-}$). Ces complexes étant pour la plupart très solubles, leur formation provoque la dissolution de nombreux sels de départ qui sont insolubles dans l'eau. C'est ainsi que par complexation d'après la réaction

$$AgCl + 2NH_3 = [Ag(NH_3)_2]Cl$$

AgCl insoluble dans l'eau se dissout aisément dans NH_4OH. Dans le cas des dérivés de Cu^+ et de Au^+ la complexation s'accompagne non seulement de leur dissolution, mais encore de l'augmentation de leur stabilité.

Le nitrate d'argent est largement utilisé en miroiterie et en médecine (dans ce dernier cas comme caustique sous le nom de *pierre infernale*: alliage contenant 1 partie de $AgNO_3$ pour 2 parties de KNO_3). On se sert parfois d'une solution de $AgNO_3$ dans l'ammoniaque pour tracer des marques indélébiles sur le linge. Pour développer et fixer ces marques, on repasse immédiatement l'endroit marqué avec un fer chaud. Notons que la solution du complexe ammoniacal d'argent ne peut être conservée, car elle dépose un précipité extrêmement explosif.

Les plaques ou les pellicules photographiques se composent essentiellement d'une suspension fine d'halogénure d'argent (le plus souvent de AgBr) dans une couche de gélatine supportée par du verre ou du celluloïd. L'épaisseur de cette couche est d'environ 20 μ.

En exposant une plaque ou une pellicule photographique à la lumière, on provoque la décomposition photochimique de l'halogénure d'argent qu'elle

contient. L'halogène est chimiquement lié par la gélatine, tandis que l'argent forme des microcristaux libérés. La quantité de ces germes de cristaux sur une portion donnée de surface est d'autant plus grande que l'illumination de la surface a été plus intense. Ainsi, malgré l'homogénéité apparente d'une pellicule (ou d'une plaque) exposée à l'action instantanée de la lumière, elle est déjà le siège de l'image latente de l'objet photographié.

Pour rendre cette image visible, on *développe* la plaque (ou la pellicule), opération consistant à réduire l'halogénure d'argent en argent libre par voie chimique. On utilise comme révélateur un réducteur organique quelconque. Il est essentiel dans ce développement que la réduction de l'halogénure d'argent intervienne le plus rapidement au voisinage des germes de cristaux de Ag. Cela s'accorde avec le fait que, d'une part, ceux-ci adsorbent le révélateur et, de l'autre, qu'ils servent de centres de cristallisation favorisant le dépôt local d'argent.

Après avoir obtenu par développement une netteté suffisante de l'image visible, on *fixe* la plaque (ou la pellicule) afin de la rendre insensible à l'action ultérieure de la lumière. Le fixage s'effectue par extraction de la couche sensible des halogénures de Ag non décomposés. Dans ce but on se sert ordinairement d'une solution de thiosulfate (hyposulfite) de sodium qui dissout facilement les halogénures d'argent par complexation:

$$2Na_2S_2O_3 + AgHal = Na_3[Ag(S_2O_3)_2] + NaHal$$

L'image visible stable à la lumière et obtenue par développement et fixage s'appelle « négatif ». Elle constitue l'inverse de l'image réelle, les taches sombres correspondant aux taches claires de l'objet photographié, et inversement. Pour obtenir l'image vraie, on pose, par exemple, le négatif sur une autre plaque, pellicule ou papier à couche photosensible et on soumet le négatif à l'action de la lumière. Comme la lumière traverse plus facilement les taches claires du négatif et plus difficilement ses parties noircies, les rapports entre les ombres et les lumières s'inversent par ce tirage. L'image positive ou le « positif » devient conforme à l'objet photographié. L'image positive tirée subit ensuite le développement et le fixage. Parfois on se contente seulement de fixage si la couche photosensible a été prévue pour l'obtention directe de l'image visible.

Ag_2S noir est le sel d'argent le plus difficilement soluble. Pour cette raison, il est précipité par l'ion S'' à partir des solutions de toutes ses combinaisons. Ce sulfure se forme également aux dépens de l'air renfermant des traces de H_2S (circonstance normale dans les villes) sur l'argent métallique. La réaction

$$4Ag + 2H_2S + O_2 = 2Ag_2S + 2H_2O$$

intervient lentement à froid et provoque le noircissement lent des objets en argent.

Parmi les composés dans lesquels les termes du sous-groupe du cuivre sont *divalents*, seuls les dérivés du cuivre sont bien connus et présentent un intérêt pratique. L'*oxyde de cuivre-II* (ou *oxyde cuivrique*) CuO noir se rencontre parfois dans la nature et peut être facilement obtenu par chauffage du cuivre à l'air. Il est pratiquement insoluble dans l'eau, mais se dissout dans les acides en formant des sels correspondants.

L'*hydroxyde* $Cu(OH)_2$ correspondant à l'oxyde de cuivre-II se dépose sous forme d'un précipité bleu pâle quand on fait agir

un alcali sur les solutions de sels de $Cu^{\cdot\cdot}$. Il est presque insoluble dans l'eau. Chauffé, il perd facilement de l'eau et se transforme en CuO.

L'hydroxyde de cuivre est doué des propriétés *basiques* assez faibles. Il forme avec les acides des sels dont la plupart sont bien solubles dans l'eau. En solutions diluées la coloration de tous les sels de cuivre divalent à anions incolores est bleu pâle (couleur de l'ion $Cu^{\cdot\cdot}$). Par contre, les sels solides de Cu^{2+} sont diversement colorés. En particulier, le sel le plus intéressant au point de vue pratique, le *sulfate de cuivre-II* $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, a une couleur bleue intense.

La complexation caractérise bien le cuivre divalent. Le fait que presque tous les sels de Cu^{2+} se déposent des solutions à l'état d'hydrates cristallisés suffit pour le prouver. Les sels de Cu^{2+} forment avec les sels correspondants des métaux alcalins des composés doubles contenant le cuivre dans les anions complexes, par exemple $[CuCl_4]^{2-}$. Pourtant, la plupart de ces derniers sont instables et se décomposent en solution en redonnant leurs constituants. Le cation complexe bleu foncé $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ très caractéristique du cuivre divalent est beaucoup plus stable. Il se forme quand on ajoute un excès d'ammoniaque aux solutions de sels de Cu^{2+}:

$$CuSO_4 + 4NH_4OH = [Cu(NH_3)_4]SO_4 + 4H_2O$$

Etant donné la coloration intense de ce complexe, on peut se servir de l'ammoniaque comme réactif pour la détection du cuivre.

En présence d'un excès de solution concentrée d'une base forte, l'hydroxyde de cuivre-II devient soluble par formation de *sels bleus* ($NaHCuO_2$, Na_2CuO_2, etc.). Pourtant, ces derniers sont très instables et lorsqu'on dilue la solution, ils se décomposent en déposant $Cu(OH)_2$. Il en résulte que les propriétés acides de l'hydroxyde de cuivre-II sont très faiblement prononcées.

On peut citer à titre d'exemple de dérivés de l'argent-II (peu nombreux d'ailleurs) AgF_2 qui se forme par action du fluor sur Ag finement divisé. C'est un corps brun noirâtre, fusible au voisinage de 690°. L'eau le décompose immédiatement avec formation de AgF, de HF et d'oxygène (avec une teneur considérable en ozone).

En faisant agir du chlore sec sur de l'or en poudre, il se forme avec un grand dégagement de chaleur un corps rouge foncé répondant à la formule brute $AuCl_2$. On connaît aussi plusieurs autres dérivés de Au(AuO vert foncé, etc.) qui correspondent au point de vue formel à l'or divalent. En réalité, tous ces corps sont des complexes contenant à la fois l'or *mono* et *trivalent* : $Au^{I}[Au^{III}Cl_4]$, $Au^{I}[Au^{III}O_2]$, etc.

Parmi les combinaisons des éléments *trivalents* du sous-groupe considéré seuls les dérivés de Au ont été bien étudiés. Un produit de départ ordinaire pour leur préparation est le *trichlorure d'or*

$AuCl_3$ brun-rouge qui se forme vers 200° par action d'un excès de chlore sur de l'or en poudre. Le *sesquioxyde d'or* Au_2O_3 peut être obtenu seulement par voie indirecte. C'est une poudre brun foncé, insoluble dans l'eau, libérant facilement l'oxygène par chauffage. L'*hydroxyde* $Au(OH)_3$ ocre rouge se dépose quand on fait agir des bases fortes sur une solution de $AuCl_3$. Il est *amphotère*, sa fonction acide étant plus forte que sa fonction basique.

Les sels formés par $Au(OH)_3$ avec les bases, c'est-à-dire les *aurates*, s'obtiennent par dissolution de l'hydroxyde dans des bases fortes. Ils dérivent de l'acide complexe $H[Au(OH)_4]$. Les sels qui correspondent à la fonction basique de $Au(OH)_3$ peuvent s'obtenir par dissolution de l'hydroxyde d'or dans des acides forts. La plupart des dérivés de l'or-III sont colorés en jaune de nuances variées.

Une particularité de Au^{3+} est sa tendance nette à former des anions complexes. C'est ainsi qu'en faisant réagir $AuCl_3$ avec l'eau :

$$H_2O + AuCl_3 = H_2[OAuCl_3]$$

on obtient une solution brun-rouge d'*acide monoaquotrichloroaurique* (ou *oxotrichloroaurique*) qui se forme par complexation entre l'eau et un sel neutre. Il donne avec des ions $Ag^{\cdot}$ un précipité jaune de sel d'argent difficilement soluble $Ag_2[OAuCl_3]$.

Le composé le plus commun de l'or trivalent est l'*acide tétraquotétrachloroaurique-III* ou mieux le *tétraquotétrachloroaurate-III d'hydrogène* qui se dépose sous forme d'hydrate cristallisé $H[AuCl_4]\cdot 4H_2O$ quand on évapore une solution d'or dans HCl saturé de chlore. Cet acide aussi bien que ses sels, les *tétraquotétrachloroaurates*, sont bien solubles non seulement dans l'eau, mais encore dans certains solvants organiques comme l'alcool, l'éther, etc. On se sert parfois de la très faible solubilité du tétraquotétrachloroaurate de césium pour la découverte de cet élément.

Les dérivés de l'argent et du cuivre *trivalents* ont été assez peu étudiés. En particulier, on a obtenu le complexe $K_3[CuF_6]$ vert par chauffage d'un mélange de KCl et de $CuCl_2$ dans une atmosphère de fluor. On connaît pour Cu^{3+} et pour Ag^{3+} des dérivés des acides *orthoïodique* et *orthotellurique*.

En confrontant les éléments des deux sous-groupes du groupe I, on ne peut noter pour eux qu'un petit nombre de traits identiques. C'est ainsi que tous les métaux du groupe I se distinguent par leur haute conductivité électrique et forment des composés dans lesquels ils sont monovalents. Pourtant Li et ses analogues sont *uniquement* monovalents, alors que les éléments du sous-groupe du cuivre peuvent manifester (et dans les cas de Cu et de Ag manifestent même de façon préférentielle) des valences supérieures. A ce point de vue l'argent se place un peu plus près des métaux alcalins que les autres éléments du sous-groupe du cuivre.

§ 3. Complexes. Après avoir étudié les matières exposées aux paragraphes et chapitres précédents, on peut maintenant examiner les complexes d'une façon un peu plus approfondie qu'auparavant (IX, § 2). Bien que les bases sur lesquelles repose ce domaine important de chimie générale aient été jetées il y a longtemps par A. Werner (1893) et que la *classification* ou la *nomenclature* des complexes ait été poussée très loin, leurs *propriétés* sont encore connues d'une façon très incomplète. Pour cette raison, les rapports entre la structure et les propriétés des complexes ne peuvent être esquissés que dans leurs traits généraux.

Bornons-nous tout d'abord à examiner les complexes à *coordinats ioniques* (le terme de *coordinats* ou *ligands* désignant les atomes, radicaux ou molécules liés à l'atome central). On apercevra immédiatement l'analogie entre les modes de formation de ces complexes et certains composés oxygénés :

$$H_2O + SO_3 = H_2[SO_4] \qquad K_2O + SO_3 = K_2[SO_4]$$
$$2HCl + PtCl_2 = H_2[PtCl_4] \qquad 2KCl + PtCl_2 = K_2[PtCl_4]$$

Les acides oxygénés (ou oxoacides) et leurs sels peuvent être considérés comme un cas particulier des complexes du type en question (dits *acides complexes*). De pair avec l'oxygène, le chlore et les autres ions négatifs élémentaires, certains radicaux acides comme CN^-, NO_2^-, NO_3^-, CO_3^{2-}, SO_3^{2-}, SO_4^{2-} peuvent figurer en tant que ligands lors de la formation de combinaisons à *anion complexe*. D'un autre côté, un très grand nombre d'éléments peuvent jouer aussi le rôle d'atome central (ou nucléaire) et d'ailleurs avec des valences différentes. Aussi, le nombre de composés de coordination à anion complexe est-il très considérable et leur composition est assez variée, ainsi qu'on le voit par exemple en confrontant les fluorures (M étant un métal monovalent) :

Indice de coordination (coordinence)	Exemples de combinaisons simples	Exemples de complexes
1	ClF	—
2	OF_2	$M[HF_2]$
3	BF_3	$M[MgF_3]$
4	SiF_4	$M_2[FeF_4]$; $M[BF_4]$
5	PF_5	$M[ThF_5]$
6	SF_6	$M_3[AlF_6]$; $M_2[SiF_6]$; $M[SbF_6]$
7	IF_7	$M_2[NbF_7]$
8	OsF_8	$M_4[SnF_8]$; $M_3[TaF_8]$

Le *type structural* exerce une influence beaucoup plus grande sur les propriétés d'un complexe que la nature chimique de ses constituants. Quant à ce type même, il est caractérisé par l'*indice de coordination* (*coordinence*) de l'élément central. Cet indice est *variable* et, outre la nature de l'élément central et des coordinats, il est fonction des conditions dans lesquelles intervient la complexation (surtout des concentrations des constitutants et de la température).

Les données expérimentales montrent, toutefois, que pour de nombreux éléments centraux, il existe des types structuraux

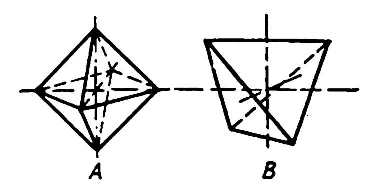


Fig. 193. Octaèdre (*A*) et tétraèdre (*B*)

déterminés qui se forment de façon préférentielle avec des coordinats variés pris dans des concentrations différentes. Cela permet de parler d'indices de coordination *caractéristiques* (dans les conditions normales) des éléments centraux de ce genre. C'est ainsi que Co^{3+} et Pt^{4+} sont caractérisés par la coordinence 6, alors que la coordinence de Pt^{2+} est 4.

En confrontant la documentation expérimentale sur les complexes, on conclut que les structures les plus usuelles sont celles qui correspondent à des indices de coordination 6 et 4. Toutes les autres valeurs des coordinences se rencontrent bien plus rarement.

La *structure spatiale* de la sphère interne du complexe est essentiellement définie par son indice de coordination et la tendance au tassement le plus compact des particules. Si l'on imagine que l'élément central se trouve au centre de la figure correspondante, dans le cas de la coordinence 6 les coordinats seront disposés aux sommets d'un octaèdre (fig. 193, *A*), tandis que dans celui de la coordinence 4 ils seront répartis aux sommets d'un tétraèdre (fig. 193, *B*). La disposition octaédrique des ligands a été établie en particulier pour l'ion $[PtCl_6]^{2-}$ (fig. 194). Lorsque les indices de coordination sont égaux à 4 ou lui sont inférieurs, la stabilité relative de la structure spatiale dépend sensiblement des particularités individuelles de l'élément nucléaire et des coordinats. C'est ainsi que lorsque l'indice de coordination est égal à 4, les coordinats peuvent se placer non seulement aux sommets d'un tétraèdre mais à ceux d'un carré

(avec l'élément nucléaire au centre). Cette structure est caractéristique en particulier des dérivés du platine-II (fig. 195).

De pair avec les ions chargés d'électricité de signe contraire, l'élément central peut attirer des *molécules* comme NH_3, H_2O, etc. Les coordinats étant neutres, les ions complexes formés dans

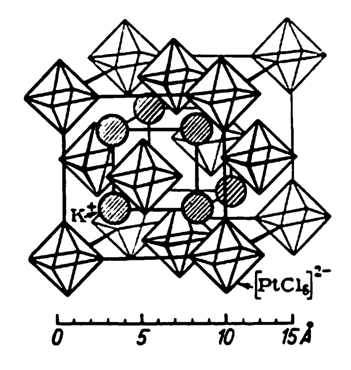


Fig. 194. Structure cristalline de $K_2[PtCl_6]$

Fig. 195. Structure cristalline de $K_2[PtCl_4]$

ce cas conservent la même charge que possédait initialement l'élément central. Ce dernier étant ordinairement un cation, les complexes à coordinats neutres sont caractérisés par la présence préférentielle de *cations* complexes.

Il découle ce qui vient d'être considéré (IX, § 2) que les éléments centraux typiques doivent être des ions multiples de volume relativement restreint. Étant donné que les anions élémentaires sont caractérisés par des charges modérées et des volumes assez considérables, le rôle d'élément nucléaire est peu typique pour eux. Toutefois, on connaît quelques exemples de complexes de ce genre. C'est ainsi qu'en dissolvant AgI dans une solution concentrée de $AgNO_3$ on peut obtenir une combinaison double $AgI \cdot 2AgNO_3$. Les résultats de son étude indiquent qu'elle a la constitution $[IAg_3](NO_3)_2$, l'ion I^- étant l'élément nucléaire.

On a considéré plus haut des complexes qui en raison de l'*identité* de tous leurs ligands peuvent être appelés *homogènes*. Les complexes *hétérogènes* caractérisés par la présence simultanée de deux et plus coordinats *différents* dans la sphère interne sont beaucoup plus nombreux.

Il est évident que la substitution d'un coordinat neutre à un coordinat ionique, ou inversement, doit influencer la charge (le nombre d'oxydation) de l'ion complexe dans son ensemble. En partant de $[Pt(NH_3)_6]^{4+}$ et en y remplaçant consécutivement les molécules d'ammoniac par des ions Cl^-, on obtient la suite suivante

de *cations* complexes:

$$[Pt(NH_3)_6]^{4+} \quad [Pt(NH_3)_5Cl]^{3+} \quad [Pt(NH_3)_4Cl_2]^{2+}$$
$$[Pt(NH_3)_3Cl_3]^{+}$$

La substitution de Cl^- à une molécule d'ammoniac conduit à la formation du complexe *neutre* $[Pt(NH_3)_2Cl_4]$. Enfin, en substituant les deux dernières molécules d'ammoniac, on obtient des *anions* complexes:

$$[Pt(NH_3)Cl_5]^- \quad [PtCl_6]^{2-}$$

Le remplacement de certains coordinats par d'autres dans la sphère interne s'accompagne souvent d'une variation nette de la coloration du complexe, comme on le voit selon la suite (indiquée ci-après) de chlorures à cation $[CrA_6]^{3+}$, A étant NH_3 ou H_2O:

$[Cr(NH_3)_6]^{3+}$ jaune — $[Cr(NH_3)_5OH_2]^{3+}$ jaune orangé — $[Cr(NH_3)_4(OH_2)_2]^{3+}$ rouge orangé

$[Cr(NH_3)_3(OH_2)_3]^{3+}$ rouge pâle — $[Cr(NH_3)_2(OH_2)_4]^{3+}$ rouge violacé — $[Cr(OH_2)_6]^{3+}$ violet

La combinaison de formule $[Cr(NH_3)(OH_2)_5]Cl_3$ n'a pas encore été obtenue. En jugeant d'après l'évolution des teintes, ce corps devrait être rouge violacé.

Outre le composé violet répondant à la formule brute $CrCl_3 \cdot 6H_2O$, on connaît encore deux hydrates cristallisés de même composition: vert pâle et vert foncé. Sur l'exemple de ces trois corps nous voyons pour la première fois l'*isomérie* des combinaisons complexes, c'est-à-dire l'existence d'associations de composition identique, mais de structure différente (X, § 2).

Pour trancher la question de l'isomérie des hydrates de $CrCl_3$, on peut considérer le comportement de leurs solutions fraîchement préparées vis-à-vis de $AgNO_3$. Sous l'action de ce réactif le corps violet élimine dans le précipité les trois ions chlore à la fois, alors que le composé vert pâle en dépose deux et le composé vert foncé un seul. En partant de ces résultats expérimentaux et en tenant compte de l'indice de coordination 6 caractéristique de Cr^{3+}, il convient d'attribuer aux hydrates cristallisés isomères qui viennent d'être considérés les structures suivantes:

$[Cr(OH_2)_6]Cl_3$ violet — $[Cr(OH_2)_5Cl]Cl_2 \cdot H_2O$ vert clair

$[Cr(OH_2)_4Cl_2]Cl \cdot 2H_2O$ vert foncé

Les formules citées concordent bien avec ce fait qu'abandonné dans un dessiccateur en présence d'acide sulfurique, l'hydrate violet ne

perd pas son eau du tout, tandis que l'hydrate vert foncé n'élimine que deux molécules d'eau.

On connaît une isomérie, qui est fonction des différences de disposition des molécules d'eau, pour un certain nombre de combinaisons. Elle est apparentée à l'*isomérie d'ionisation* due aux degrés de dissociation variés des ions appartenant à la sphère intérieure et à la sphère extérieure des complexes. C'est ainsi que pour le composé $Co(Br)SO_4 \cdot 5NH_3$ on connaît deux isomères: rouge violacé et rouge. La solution fraîchement préparée du premier ne donne pas de précipité avec les ions $Ag^{\cdot}$, mais forme un précipité avec les ions $Ba^{\cdot\cdot}$, alors que l'inverse a lieu pour la solution du second. Il en découle qu'aux deux isomères correspondent les structures suivantes:

$[Co(NH_3)_5Br]SO_4$	$[Co(NH_3)_5SO_4]Br$
rouge violacé	rouge

Dans le cas des combinaisons comportant deux ions complexes dans la molécule, il peut y avoir *isomérie de coordination* liée à des différences de répartition des coordinats entre les deux éléments centraux. On peut citer à titre d'exemple les corps

$$[Co(NH_3)_6][Cr(CN)_6] \quad [Cr(NH_3)_6][Co(CN)_6]$$

Un peu à part se classent les cas d'isomérie conditionnée par une *répartition spatiale différente* des coordinats d'un complexe hétérogène dans une même sphère intérieure. Il faut classer ici en premier lieu l'isomérie *cis-trans.*

C'est ainsi que le composé $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ peut exister en deux formes dont l'une a une couleur jaune orangé et l'autre jaune pâle. Outre la coloration, les deux formes se distinguent encore par leur mode de formation et un certain nombre de propriétés. L'étude détaillée de ces dernières montre qu'il correspond aux structures des deux isomères une disposition différente des coordinats les uns par rapport aux autres dans la zone intérieure carrée (caractéristique des complexes du platine-II), ainsi qu'on le voit d'après les schémas indiqués ci-après:

```
Cl      NH3        Cl       NH3
    Pt                 Pt
Cl      NH3        NH3      Cl
```

isomère *cis*	isomère *trans*
(jaune orangé)	(jaune pâle)

Chacune de ces deux combinaisons est capable d'additionner deux atomes de chlore (avec élévation de la valence du platine jusqu'à 4 et de son indice de coordination jusqu'à 6), les produits d'interaction étant cette fois encore des corps de propriétés différentes. En particulier, l'isomère *cis* présente une couleur orangée, alors que

l'isomère *trans* est jaune. Leur structure est schématiquement représentée fig. 196.

On connaît une isomérie analogue pour plusieurs autres complexes à six ligands dont deux se distinguent des quatre autres. Quand il existe dans la sphère intérieure trois, etc., types différents de coordinats, le nombre d'isomères spatiaux possibles augmente encore.

Etant donné que les complexes sont considérés en solutions aqueuses, la réaction de substitution la plus fréquente dans leur sphère

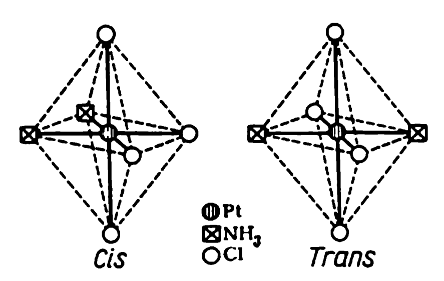


Fig. 196. Schéma de l'isomérie *cis-trans*

intérieure est l'*hydratation*. Cette dernière se déroule graduellement, la position d'équilibre et la vitesse du phénomène pouvant, jusqu'à un certain degré, servir de mesure pour l'énergie relative de la liaison du ligand avec l'atome central donné. Si l'on sait, par exemple, que dans le complexe $[Co(NH_3)_3X_3]$, X étant NO_2^-, Cl^- ou NO_3^-, le premier de ces résidus acides (aussi bien que l'ammoniac) n'est pas remplacé par l'eau, le second étant remplacé partiellement et le troisième complètement, on pourra dire que NH_3 et NO_2^- sont liés à Co^{3+} plus solidement que Cl^-, et ce dernier plus solidement que NO_3^-.

Dans la pratique on a le plus souvent affaire aux substitutions mutuelles de NH_3 et H_2O qui interviennent d'après le schéma global :

$$[E(NH_3)_x] + xH_2O \rightleftarrows [E(OH_2)_x] + xNH_3$$

La position d'équilibre de ce système détermine la stabilité plus ou moins grande des complexes ammoniacaux en solution aqueuse. Le fait que cette stabilité diffère beaucoup pour les éléments centraux variés est largement utilisé en chimie analytique.

XIV

GROUPE VIII DE LA CLASSIFICATION PÉRIODIQUE

Le groupe VIII de la classification périodique diffère en principe de tous les autres en ce qu'il ne contient pas d'éléments de périodes *courtes*. Il ne renferme pas non plus de sous-groupes dont les éléments se distinguent sensiblement par leurs propriétés et leur structure électronique. Au fond, il serait plus correct de considérér ce groupe non pas comme un ensemble unique équivalent à tous les autres, mais comme des *triades* d'éléments des milieux de périodes longues.

26		*27*		*28*	
	2		2		2
Fe	14 8	**Co**	15 8	**Ni**	16 8
55,847	2	58,9332	2	58,71	2
44		*45*		*46*	
	1		1		0
	15		16		17
Ru	18	**Rh**	18	**Pd**	18
	8		8		8
101,07	2	102,905	2	106,4	2
76		*77*		*78*	
	2		2		1
	14		15		17
	32		32		32
Os	18	**Ir**	18	**Pt**	18
	8		8		8
190,2	2	192,2	2	195,09	2

Si l'on tient compte de ce que la couche externe de tous les atomes considérés contient deux électrons au plus, on peut s'attendre à ce que ces atomes ne soient pas caractérisés par leur tendance à gagner

de nouveaux électrons. En conséquence, les éléments du groupe VIII ne devront présenter qu'un caractère métallique.

L'expérience confirme que par l'ensemble de leurs propriétés Fe, Co et Ni sont assez proches les uns des autres tout en différant sensiblement des autres éléments du groupe. Pour cette raison, il sera rationnel d'étudier en commun Fe, Co et Ni comme membres de la *triade du fer*. De l'autre côté, la similitude entre de nombreuses propriétés des éléments des suites Ru — Rh — Pd et Os — Ir — Pt permet de les classer parmi les *métaux de la mine du platine* *.

§ **1. Triade du fer.** Le *fer* constitue environ 1,5 % du nombre total d'atomes de l'écorce terrestre. Les teneurs de cette dernière en *cobalt* (0,001 %) et en *nickel* (0,003 %) sont plus faibles.

La majeure partie du fer appartenant aux couches supérieures du globe se trouve à l'état de composés *oxygénés*. Les plus importants sont les minerais industriels: *l'hématite brune* $Fe_2O_3 \cdot 2Fe(OH)_3$, *l'hématite rouge* Fe_2O_3 et la *magnétite* $FeO \cdot Fe_2O_3$. En outre, le fer est répandu sous forme de la *sidérose* $FeCO_3$ et de ses combinaisons avec le soufre et l'arsenic. Le nickel et le cobalt sont caractérisés par leur présence simultanée avec ces deux derniers éléments. Comme exemple de leurs minerais on pourrait citer la *pentlandite* $FeS \cdot NiS$ et la *cobaltine* CoAsS.

Parmi les éléments de la triade du fer, c'est le fer lui-même qui a une importance hors de pair, constituant la base de toute la technique moderne. Pour caractériser son rôle exceptionnel, il suffirait d'indiquer que sa consommation mondiale annuelle dépasse 200 millions de tonnes.

La consommation du nickel est beaucoup moins importante, tandis que celle du cobalt est plus basse encore. Ces deux derniers éléments sont principalement utilisés au sein de leurs alliages avec d'autres métaux.

Dans l'élaboration du nickel et du cobalt à partir de leurs minerais il est très difficile de séparer ces deux métaux entre eux aussi bien que des éléments associés. Pour cette raison, le procédé d'élaboration est extrêmement complexe. Il varie en outre suivant la nature du minerai. La production annuelle du nickel dans le monde s'élève à environ 250 000 tonnes, celle du cobalt se chiffre par 15 000 tonnes environ.

On élabore le fer à partir de ses minerais dans les fours verticaux spéciaux de 25 mètres de haut et même davantage, munis d'une couverture en tôle d'acier à l'extérieur et d'un garnissage en briques réfractaires à l'intérieur. Ces fours portent le nom de *hauts fourneaux*. Leur production atteint 2 000 tonnes de métal par 24 heures. Par la nature de son fonctionnement un haut fourneau (fig. 197) est un four à marche continue. Une fois entré en service (ou com-

* On appelle la *mine du platine* un minerai lourd constitué par un alliage contenant jusqu'à 80 % de platine et de plus faibles quantités de métaux apparentés. (*N.d.T.*)

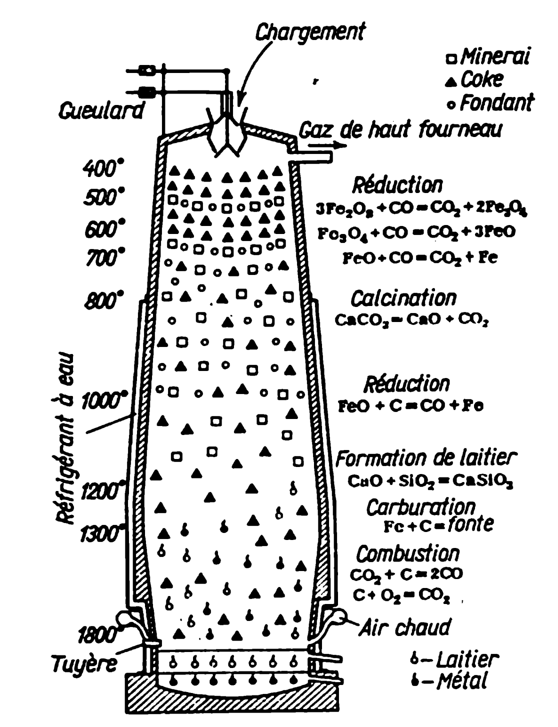


Fig. 197. Fonctionnement du haut fourneau (schéma)

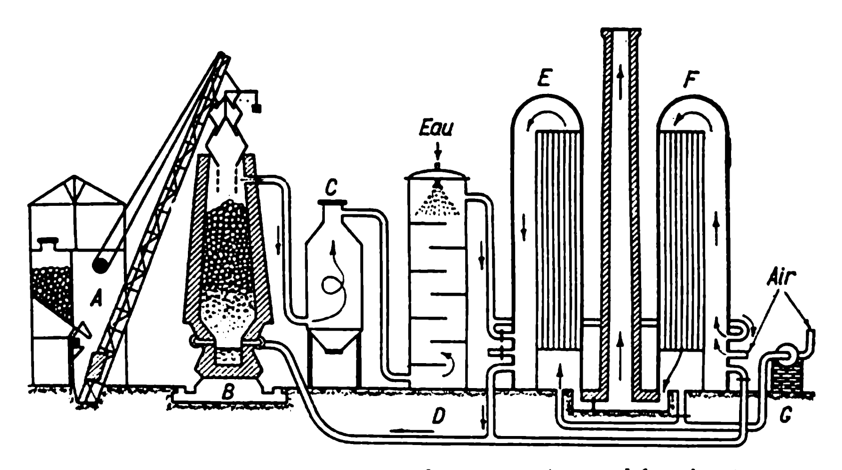


Fig. 198. Atelier de hauts fourneaux (vue schématique)

me on dit « mis à feu », il fonctionne sans arrêt pendant plusieurs années. Pour maintenir les opérations qui se ramènent à la réduction du fer à partir de ses oxydes, on y introduit par le gueulard la charge, c'est-à-dire des couches alternantes de minerai de fer, de coke et de fondants, additifs spéciaux (le plus souvent $CaCO_3$) nécessaires à faciliter la fusion du laitier qui se forme. En bas, par les tuyères, on refoule constamment de l'air (appelé « vent »), chauffé préalablement à 600-800°. Grâce à la combustion du coke la température au bas du haut fourneau est maintenue à 1800° environ. En allant de bas en haut la température s'abaisse graduellement pour atteindre au niveau du gueulard 400°. Le métal fondu et le laitier liquide qui s'accumulent dans le creuset sont périodiquement évacués par des trous de coulée. La marche du haut fourneau est représentée fig. 197.

Par 1 000 t de métal élaboré, le haut fourneau consomme environ 2 000 t de minerai de fer, 1 000 t de coke, 400 t de calcaire et 3 000 t d'air. En plus de 1 000 t de métal, on obtient environ 500 t de laitier et 5 000 t de gaz de haut fourneau.

Les *gaz* sortant du haut fourneau renferment environ 30 % d'oxyde de carbone et ont un pouvoir calorifique d'environ 1000 kcal/m³. Ils sont brûlés essentiellement dans les cowpers ou récupérateurs pour le réchauffage du « vent » alimentant les tuyères. Les gaz sont préalablement dépoussiérés dans des chambres spéciales et libérés d'impuretés organiques par lavage à l'eau dans des scrubbers.

Le *laitier* de haut fourneau contient CaO, SiO_2, Al_2O_3, etc. Il est souvent employé pour la fabrication du ciment (*ciment de laitier*), du béton et de blocs de maçonnerie artificiels. Parfois, il est chimiquement lié à des corps intéressants contenus dans le minerai de fer de base. C'est ainsi que les laitiers des minerais de Kertch (U.R.S.S.) servent de matière première pour la production de vanadium et de ses composés.

Le schéma d'un atelier de hauts fourneaux dans une usine métallurgique est représenté fig. 198. Au moyen d'un skip, appareil de chargement automatique (*A*), le haut fourneau (*B*) reçoit périodiquement des portions de charge nouvelles. Les gaz obtenus pendant la marche traversent la chambre de dépoussiérage (*C*) et le scrubber (*D*), brûlent dans le récupérateur (*F*) en portant au rouge le garnissage intérieur de ce dernier. Parallèlement à travers un autre récupérateur (*E*) préalablement chauffé de la même manière, la soufflante (*G*) chasse l'air vers les tuyères du haut fourneau. Après un certain temps les rôles des récupérateurs (*F*) et (*E*) s'inversent, le premier se refroidit, tandis que le second se réchauffe. Chaque haut fourneau est ordinairement desservi par plusieurs récupérateurs.

Lorsqu'on utilise comme vent de l'air enrichi en oxygène (par comparaison à sa concentration ordinaire), le réchauffage préalable du vent devient superflu, et les récupérateurs peuvent être supprimés. D'autre part, le vent enrichi en oxygène permet d'augmenter sensiblement le rendement de l'opération et améliorer la qualité des sous-produits que sont les gaz et le laitier. C'est ainsi que le pouvoir calorifique des gaz obtenus dans ce cas s'élève (aux dépens de la gazéification du coke) et ces gaz peuvent servir dans différentes syntèses catalytiques. Le haut fourneau se transforme en un groupe intégré fournissant simultanément des produits semi-ouvrés pour la métallurgie (fonte), l'industrie chimique (gaz) et le bâtiment (laitier).

Le métal obtenu en haut fourneau est un alliage fer-carbone renfermant des impuretés qui sont le plus souvent Si, P, Mn et S. Leur présence influe beaucoup sur les propriétés mécaniques du métal.

Le rôle du carbone est de loin le plus important. Quand la teneur en carbone est supérieure à 1.7 %, on obtient de la *fonte* qui est le

produit fini du haut fourneau. L'intervalle des concentrations de C de 1,7 à 0,2 % correspond aux différentes catégories d'*aciers*, alors que le métal contenant le carbone en quantités moindres porte le nom de *fer malléable*. La fonte est dure mais fragile, elle ne se prête ordinairement pas au forgeage ou au laminage. La fonte sert à fabriquer en fonderie de lourdes pièces de machines (bâtis, etc.). L'acier est très dur mais assez élastique. Pour cette raison, il est utilisé dans la fabrication de toutes structures et pièces demandant une résistance particulièrement élevée. Le fer malléable se distingue par sa plasticité. Il sert à produire les tôles de couverture, les fils, les pointes, etc.

Pour abaisser la teneur en carbone de la fonte produite en hauts fourneaux, on lui additionne des oxydes de fer et on la maintient à haute température en injectant de l'air. Au cours de cette opération le carbone ainsi que la plupart des autres impuretés brûlent et on obtient de l'acier ou du fer. En introduisant d'autres éléments dans l'acier au carbone ordinaire, on élabore différentes catégories d'*aciers spéciaux* qui satisfont aux exigences les plus variées des industries mécaniques. En général, la production de l'acier dépasse celle de la fonte, ce qui s'explique par la transformation en acier d'une grande quantité de ferrailles (riblons).

La température de solidification de la fonte de haut fourneau est voisine de 1 200° (le passage de l'état liquide à l'état solide s'accompagnant d'une augmentation de volume). Pour la transformer en acier ou en fer malléable, on recourt principalement au *procédé Martin* reposant sur l'utilisation d'un four à récupérateurs. Ce procédé consiste en principe à brûler les impuretés de la fonte de haut fourneau aux dépens de l'oxygène de l'air amené au-dessus du bain de fusion et de l'oxygène des oxydes de fer qu'on lui additionne (sous forme de ferraille rouillée—riblons, ou de minerai de fer). La haute température indispensable pour maintenir la fonte en fusion s'obtient par chauffage de cette dernière dans une flamme oxydante d'un mélange d'air (en excès) et de gaz combustibles. Ces gaz sont fortement réchauffés au préalable aux dépens de la chaleur des fumées. Pareil réchauffage s'effectue dans un four Martin en inversant périodiquement le sens de circulation des gaz. Admettons, comme c'est représenté par des flèches fig. 199, que le gaz combustible (*A*) et l'air (*B*) entrent du côté gauche. En se mélangeant à l'entrée du laboratoire au-dessus du métal en fusion (*D*), ils brûlent, et les gaz résiduaires ou les fumées réchauffent les chambres (*A* et *B*) de la partie droite du four. Lorsque ces chambres deviennent suffisamment chaudes, on inverse les courants d'air et de gaz. A présent, ce sont les chambres droites qui céderont leur chaleur, tandis que les chambres gauches seront réchauffées par les fumées, etc. Si on utilise pour le chauffage d'un four Martin du fuel (pulvérisé directement dans le laboratoire), les chambres *A* deviennent superflues.

La durée assez élevée de l'élaboration de l'acier au four Martin (plusieurs heures) permet de conduire des opérations avec facilité en vue d'obtenir un métal de composition requise. Suivant la nature des fontes de départ on utilise un garnissage « acide » de la sole (*C*, fig. 199) composé par de matériaux à base de silicate ou un garnissage « basique » constitué par de la dolomie calcinée. L'utilisation de l'air préalablement enrichi en oxygène offre de larges possibilités pour l'intensification du procédé Martin.

L'addition de divers éléments à l'acier au carbone influence sensiblement ses propriétés. C'est ainsi que l'addition de silicium augmente surtout son élasticité, celle de manganèse contribue à élever sa résilience, celle de tungstène augmente la dureté, etc. En combinant de tels *additifs* dans des rapports convenables, on peut obtenir des *aciers spéciaux* ayant les propriétés les plus variées.

Certains aciers sont caractérisés par des teneurs importantes en *nickel*. C'est ainsi que l'acier inoxydable ordinaire contient environ 18 % de Cr et 9 % de Ni.

Le *cobalt* sert le plus souvent sous forme d'alliages-carbures servant à fabriquer les taillants des outils, forets, etc. Les *alliages durs* de ce genre

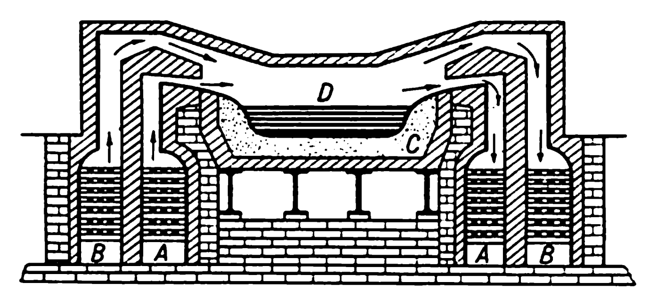


Fig. 199. Four Martin (vue schématique)

(nuances VK, « pobédite », etc.) sont des carbures de tungstène cimentés au cobalt. Ils renferment de 78 à 88 % de W, de 6 à 15 % de Co, de 5 à 6 % de C. Ils sont particulièrement intéressants du fait qu'ils permettent de travailler à des vitesses de coupe très élevées, ne perdant pas leur dureté même à 1 000°.

On peut obtenir le fer, le cobalt et le nickel à l'état chimiquement pur par réduction de leurs oxydes à l'hydrogène ou par électrolyse des solutions de leurs sels. Les trois éléments sont des métaux blancs de teinte grisâtre (Fe, Co) ou argentée (Ni). Leurs constantes principales sont confrontées ci-après:

Propriétés	Fe	Co	Ni
Densité relative	7,9	8,9	8,9
Point de fusion (°C)	1 539	1 495	1 455
Point d'ébulliton (°C)	2 740	2 250	2 140
Conductivité électrique (Hg = 1)	10	10	14
Conductivité thermique (Hg = 1)	10	8	7

Le fer et le nickel sont facilement forgeables et laminables. Le cobalt est plus dur et plus fragile. A l'opposé des autres métaux, Fe, Co et Ni sont attirés par un aimant.

Au point de vue de leurs propriétés chimiques le fer, le cobalt et le nickel sont des métaux moyennement actifs. En l'absence d'humidité, dans les conditions normales ils ne réagissent pas d'une façon notable même avec les éléments non métalliques aussi typiques que O, S, Cl et Br. Pourtant, à chaud l'interaction avec ces éléments intervient assez énergiquement, surtout si les métaux sont finement divisés.

Outre les éléments non métalliques énumérés ci-dessus, Fe, Co et Ni sont capables de se combiner à chaud à C, Si, P, As, Sb.

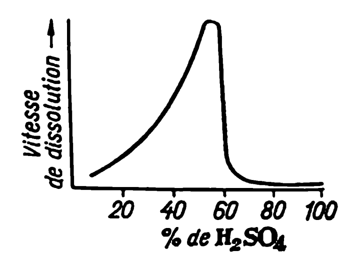


Fig. 200. Action de l'acide sulfurique sur Fe

C'est ainsi que leurs *carbures* sont caractérisés par la formule E_3C. Les trois éléments de la triade du fer (particulièrement à l'état finement divisé et à température élevée) absorbent des quantités d'*hydrogène* assez notables. Pourtant, il ne se forme pas dans ce cas de combinaisons chimiques définies.

Quand on chauffe Fe, Co et Ni finement divisés dans l'atmosphère de CO, on obtient les *métaux carbonyles* correspondants (X, § 1). La composition de ces derniers répond respectivement aux formules $Fe(CO)_5$, $[Co(CO)_4]_2$ et $Ni(CO)_4$. Plus facilement que les autres (sous pression atmosphérique) on obtient le *nickel carbonyle* qui est un liquide incolore (F —25°, Eb +42°). Sa formation et sa décomposition ultérieure par la chaleur sont utilisées parfois pour l'extraction du nickel à partir des minerais.

Placés dans la série des potentiels normaux entre le fer et l'étain, Co et Ni sont plus proches de Sn. Pour cette raison, ils se dissolvent dans les acides dilués beaucoup plus lentement que le fer. La vitesse d'interaction de Fe avec l'acide sulfurique en fonction de la concentration de celui-ci est montrée fig. 200. La résistance à l'action de l'acide nitrique concentré diminue rapidement dans la suite Fe — Co — — Ni. Les bases fortes n'attaquent pas ces trois éléments.

Le cobalt, le nickel et le fer chimiquement pur, sous forme de métaux compacts, résistent à l'action de l'air et de l'eau, alors que le fer contenant des impuretés subit la *corrosion*, c'est-à-dire l'atta-

que superficielle combinée de l'humidité, du gaz carbonique et de l'oxygène atmosphérique. La couche de *rouille* qui apparaît dans ce cas sur des pièces en fer se compose essentiellement de l'oxyde de fer hydraté, correspondant approximativement par sa composition à la formule $Fe_2O_3 \cdot H_2O$. Cette couche, étant fragile et poreuse, ne protège pas le métal de l'oxydation ultérieure. La corrosion des pièces en fer dans le monde entier entraîne tous les ans une perte considérable en Fe qui correspond à environ le *quart* de sa production mondiale annuelle.

La réaction fondamentale qui intervient dans le phénomène de corrosion des métaux à leur contact avec l'eau ou l'air humide est le *déplacement de l'hydrogène* qui se déroule dans le cas du fer d'après le schéma:

$$Fe + 2H^{\cdot} = Fe^{\cdot\cdot} + 2H$$

Outre la nature du métal même et la concentration en ions hydrogène, la vitesse de corrosion dépend sensiblement de la vitesse de déplacement de l'équilibre de cette réaction fondamentale vers la droite aux dépens des réactions secondaires qui lient d'une façon ou d'une autre les produits formés.

Le rôle essentiel dans ce cas appartient à l'*oxygène* de l'air dissous dans l'eau. En particulier $Fe^{\cdot\cdot}$ est oxydé par lui en $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ tandis que l'hydrogène atomique est oxydé en H_2O. Au total la corrosion du fer peut être exprimée comme suit:

$$4Fe + 2H_2O + 3O_2 = 2(Fe_2O_3 \cdot H_2O)$$

Pour réduire les pertes par corrosion, on tend à isoler les pièces en fer de l'eau et de l'air en les couvrant d'une couche de peinture à l'huile ou d'un métal quelconque résistant dans les conditions normales. Comme métal protecteur on utilise le plus souvent le zinc (*fer galvanisé* ou *fer zingué*) ou l'étain (*fer étamé* ou *fer-blanc*). Parfois, on emploie également le *nickelage*, c'est-à-dire le revêtement des pièces en fer d'une mince couche de nickel. Toutefois, tous ces modes de protection ne s'avèrent efficaces que tant que la couche superficielle n'est pas compromise. Ainsi, la mise en œuvre de ces moyens de protection permet, sans supprimer entièrement la corrosion, de l'inhiber (entraver) pour une période plus ou moins prolongée.

Si l'air humide ou l'eau agissent sur un métal chimiquement pur, l'hydrogène qui se dégage initialement est plus ou moins retenu à sa surface et protège celle-ci de l'attaque ultérieure. Au contact de deux métaux différents il se forme un couple galvanique (V, § 8), l'hydrogène ne se dégageant que sur le moins actif parmi eux qui de ce fait est protégé contre la corrosion. Par contre, le métal plus actif est dans ce cas attaqué plus rapidement. Aussi la corrosion du fer galvanisé ou du fer étamé évolue-t-elle de façon différente lorsque la

couche protectrice est localement désintégrée. Dans le premier cas (fig. 201,*A*) le défaut superficiel local provoque la corrosion ultérieure de la couche protectrice de zinc, alors que la corrosion du fer est inhibée. Dans le deuxième cas (fig. 201,*B*) on constate la corrosion ultérieure du fer depuis l'endroit endommagé situé sous la couche d'étain qui reste intacte.

Les flèches empennées sur les deux schémas de la fig. 201 montrent le sens de passage des électrons dans les métaux en contact. La naissance de tels couples galvaniques explique la corrosion relativement rapide des métaux souillés d'impuretés (voir fig. 146). Dans ce cas les fonctions d'éléments du couple (cathode et anode) peuvent être remplies non seulement par les différents métaux mais encore par les éléments hétérogènes du

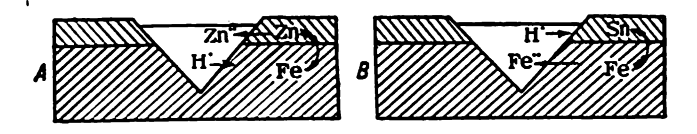


Fig. 201. Corrosion du fer zingué et du fer étamé (schéma)

système. Par contre, l'homogénéité des métaux très purs contribue à augmenter fortement leur résistance à la corrosion. Cette résistance caractérise également les alliages présentant la structure de solutions solides (XI, § 3), caractéristique notamment des aciers inoxydables.

Si l'on considère la série des potentiels normaux, le métal sera d'autant plus sujet à la corrosion que sa place dans cette série est plus à gauche. Cette règle souffre toutefois des exceptions. On les observe dans les cas où la surface du métal se recouvre facilement d'une pellicule dense et élastique d'une de ses combinaisons quelconque pratiquement insoluble dans l'eau. Bien que cette pellicule soit parfois si fine et trensparente qu'elle reste invisible, elle peut tout de même protéger le métal du contact avec le milieu ambiant et, *ipso facto*, contre la corrosion. On peut citer comme exemple la pellicule de Al_2O_3 sur l'aluminium (XI, § 2) grâce à laquelle les pièces en aluminium ont un aspect légèrement mat et dans les conditions normales résistent à la corrosion.

La formation d'une pellicule protectrice dense, caractérisant l'aluminium, peut aussi avoir lieu dans le cas du fer, mais dans des conditions déterminées: par contact du métal avec l'acide nitrique concentré. La couche d'oxyde qui se forme est si mince qu'elle reste invisible et, à l'opposé de la rouille ordinaire, est très dense. Toutefois, cette couche est très fragile et, pour cette raison, l'état passif de Fe peut être facilement compromis. Des couches protectrices beaucoup plus résistantes peuvent être obtenues en recouvrant la surface des pièces en fer d'une couche de phosphates de Mn et de Fe dont on se sert parfois en technique (*phosphatation* ou *parkérisation*).

Toutes les conditions contribuant à former des pellicules protectrices ou à accroître leur résistance augmenteront évidemment la résistance du métal à la corrosion. Un agent actif à ce point de vue (dit *inhibiteur* de la corrosion) dans le cas particulier du fer est l'ion OH′. Par contre, l'augmentation de la concentration des ions $H^{\cdot}$ (notamment par dissolution de CO_2 dans l'eau qui se trouve en contact avec le métal) entraîne une accélération sensible de la corrosion. Dans le cas des métaux qui forment des hydroxydes amphotères, le maximum de la résistance à la corrosion s'observe pour certaines valeurs moyennes du pH (fig. 202).

Toute action contribuant à enlever la pellicule protectrice du métal ou à la rendre plus friable tend à renforcer la corrosion. L'un des agents *activant* le plus énergiquement la corrosion est Cl′ dont l'action provoque notamment

la désintégration rapide de la plupart des métaux par l'eau de mer. L'oxygène dissous dans l'eau joue un rôle primordial, car il accélère la corrosion en se combinant à ses produits primaires.

Dans leurs combinaisons stables Fe, Co et Ni sont presque exclusivement *di* ou *trivalents*. Ces deux valences sont caractéristiques du fer à peu près au même point. En ce qui concerne le cobalt et surtout le nickel, l'importance de la valence II passe de plus en plus au second plan. Les dérivés correspondant à d'autres valences des éléments considérés sont plus ou moins instables et ne présentent pas d'intérêt pratique.

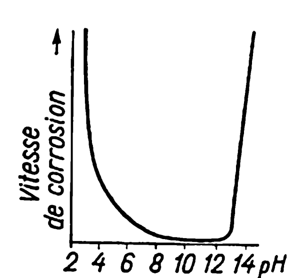


Fig. 202. Relation entre la corrosion de Zn et le pH

Les combinaisons oxygénées des éléments *divalents* de la triade du fer forment une série d'*oxydes* de formule générale EO. Les corps qui s'y rapportent, FeO noir, CoO gris-vert et NiO vert, sont presque insolubles dans l'eau et dans les alcalis, mais se dissolvent facilement dans les acides. A chaud l'hydrogène peut les réduire en métal, la facilité de cette réduction augmentant légèrement dans la suite Fe — Co — Ni.

Les *hydroxydes* correspondants de Fe, Co et Ni de formule générale $E(OH)_2$ ne peuvent être obtenus que par voie indirecte. Ces hydroxydes sont tous insolubles dans l'eau ainsi que dans des solutions de bases fortes, ordinairement employées, par contre, ils se dissolvent aisément dans les acides. Au point de vue chimique les combinaisons considérées sont donc caractérisées par des propriétés *basiques*. En général, les hydroxydes $E(OH)_2$ s'obtiennent par interaction des solutions des sels correspondants de Fe ou de ses analogues avec des bases fortes. Les précipités volumineux qui se forment dans ce cas, blanc de $Fe(OH)_2$, rose-rouge de $Co(OH)_2$ et vert pomme de $Ni(OH)_2$, diffèrent sensiblement entre eux par leur comportement vis-à-vis de l'oxygène de l'air. Alors que $Ni(OH)_2$ ne réagit pas avec ce dernier, $Co(OH)_2$ s'oxyde assez lentement en $Co(OH)_3$ brun noirâtre et $Fe(OH)_2$ passe rapidement par la réaction

$$4Fe(OH)_2 + O_2 + 2H_2O = 4Fe(OH)_3$$

à l'état d'*hydroxyde de fer-III* (ou *hydroxyde ferrique*) rouge fauve. Les produits intermédiaires de l'oxydation sont des dérivés hydroxylés présentant des colorations verdâtres (allant du vert pâle jusqu'au vert-noir) qui contiennent à la fois le fer di et trivalent. Pour cette raison, $Fe(OH)_2$ pur ne peut être obtenu qu'en l'absence totale d'oxygène (notamment de O dissous dans les liquides réactifs).

Les sels d'acides forts constitués des cations divalents E^{2+} sont presque tous facilement solubles dans l'eau, leurs solutions don-

nant par hydrolyse une réaction faiblement acide. Parmi les sels difficilement solubles se classent de nombreux sels d'acides relativement faibles, en particulier les dérivés des anions CO_3^{2-} et PO_4^{3-}.

Les ions $E^{\cdot\cdot}$ hydratés ont des couleurs variées: vert pâle ($Fe^{\cdot\cdot}$), rose-rouge ($Co^{\cdot\cdot}$) et vert vif ($Ni^{\cdot\cdot}$). Les mêmes colorations sont caractéristiques des hydrates cristallisés des sels qu'ils forment. Par contre, à l'état anhydre certains sels sont différemment colorés, leurs teintes ne coïncident pas toujours avec la couleur des ions Fe^{2+} (incolore), Co^{2+} (rougeâtre) et Ni^{2+} (jaune), mais dépendent aussi de la nature de l'anion.

Le sel le plus important au point de vue pratique parmi ceux qui viennent d'être considérés est $FeSO_4 \cdot 7H_2O$. Ses grands cristaux vert pâle sont efflorescents à l'air, le fer divalent s'oxydant graduellement en fer trivalent:

$$4FeSO_4 + O_2 + 2H_2O = 4Fe(OH)SO_4$$

Un tel comportement vis-à-vis de l'oxygène de l'air caractérise la plupart d'autres sels de FeO, alors que les sels de cobalt et de nickel divalents sont inaltérables à l'air.

Parmi les dérivés importants de fer-II il faut classer certains sels d'*hexacyanoferrate-II d'hydrogène* * ou l'*acide hexacyanoferrique-II* $H_4[Fe(CN)_6]$. On range ici d'*hexacyanoferrate-II de potassium* $K_4[Fe(CN)_6]$ jaune, appelé autrefois prussiate jaune. bien soluble dans l'eau.

L'*état trivalent* des éléments dans la suite Fe — Co — Ni devient de moins en moins caractéristique. Dans le cas du fer on connaît à peu près autant de dérivés de Fe^{2+} et de Fe^{3+} parmi les composés simples que parmi les complexes. Pour Co^{3+} on a un très grand nombre de complexes stables, mais seulement un petit nombre de sels simples, d'ailleurs instables. Enfin, pour Ni^{3+} on ne connaît que peu de dérivés (et l'on n'arrive pas d'ailleurs à préparer des sels simples).

Les combinaisons oxygénés de E^{3+} forment une série d'*oxydes*. Le sesquioxyde de cobalt Co_2O_3 brun foncé et le sesquioxyde de nickel Ni_2O_3 gris noirâtre peuvent être obtenus en chauffant avec précaution les nitrates $E(NO_3)_2$ qui se décomposent comme suit:

$$4E(NO_3)_2 = 2E_2O_3 + 8NO_2 + O_2$$

Les deux corps réagissent avec les acides comme des réducteurs très énergiques. C'est ainsi qu'ils oxydent le chlorure d'hydrogène en chlore libre:

$$E_2O_3 + 6HCl = 2ECl_2 + Cl_2 + 3H_2O$$

* Il portait jadis le nom d'*acide ferrocyanhydrique*.

Etant donné l'insolubilité des oxydes E_2O_3 dans l'eau, les *hydroxydes* $E(OH)_3$ ne peuvent être obtenus que par voie indirecte. L'hydroxyde $Ni(OH)_3$ noir s'obtient quand on traite $Ni(OH)_2$ en milieu alcalin par des oxydants aussi énergiques que le chlore libre :

$$2Ni(OH)_2 + 2NaOH + Cl_2 = 2Ni(OH)_3 + 2NaCl$$

Dans le cas du cobalt, l'oxydation de l'hydrogène de Co-II en $Co(OH)_3$ brun noirâtre se déroule même sous l'action de l'oxygène de l'air, mais progresse lentement :

$$4Co(OH)_2 + O_2 + 2H_2O = 4Co(OH)_3$$

Lors de l'interaction des deux hydroxydes avec les acides, Co et Ni sont réduits à l'état divalent avec dégagement (en l'absence de corps oxydables) d'oxygène libre :

$$4E(OH)_3 + 4H_2SO_4 = 4ESO_4 + O_2 + 10H_2O$$

Outre l'oxydation de $Ni(OH)_2$ par voie purement chimique, sa transformation en hydroxyde de Ni-III peut être obtenue par oxydation électrochimique en mil ieualcalin. Ce processus servant à produire le courant électrique par utilisation des propriétés extrêmement oxydantes de $Ni(OH)_3$ préside au fonctionnement des accumulateurs à électrolytes alcalins. Dans ces accumulateurs l'une des électrodes est moulée en poudre de Fe métallique et l'autre, en hydroxyde de Ni-III. Les deux électrodes plongent dans une solution de KOH. Les phénomènes accompagnant la décharge et la charge peuvent être exprimés par le schéma :

$$Fe + 2Ni(OH)_3 \underset{\text{charge}}{\overset{\text{décharge}}{\rightleftarrows}} Fe(OH)_2 + 2Ni(OH)_2$$

La tension aux bornes d'un accumulateur alcalin pendant la décharge est égale à 1,3 V environ, pendant la charge, à 1,8 V. A l'heure actuelle, pour la fabrication des accumulateurs alcalins on utilise fréquemment le cadmium au lieu du fer.

A l'opposé de l'accumulateur au plomb (X, § 5), un accumulateur alcalin supporte bien les surcharges et peut rester longtemps à l'état déchargé. Grâce à ces propriétés ainsi qu'à son poids relativement réduit et une meilleure résistance aux secousses, il s'emploie souvent pour desservir diverses unités mobiles. Le principal défaut de l'accumulateur alcalin est son rendement beaucoup moins élevé. Aussi pour les grandes installations à poste fixe préfère-t-on utiliser des accumulateurs au plomb.

Il est facile d'obtenir le sesquioxyde de fer Fe_2O_3 brun-rouge en déshydratant $Fe(OH)_3$. Contrairement aux hydroxydes de Co^{3+} et de Ni^{3+}, l'oxyde de fer hydraté se rencontre souvent sous forme de minerais dont la plupart se rapprochent par leur composition de la formule $FeO(OH)$ ou $Fe_2O_3 \cdot H_2O$ et contiennent ainsi moins d'eau que l'hydroxyde de Fe-III normal, c'est-à-dire $Fe(OH)_3$ ou autrement $Fe_2O_3 \cdot 3H_2O$. Ce dernier peut être obtenu sous forme d'un dépôt brun-rouge en précipitant des solutions de sels de Fe-III par

des bases:

$$FeCl_3 + 3NaOH = 3NaCl + Fe(OH)_3$$

L'hydroxyde de fer-III est pratiquement insoluble dans l'eau, mais forme aisément des solutions colloïdales. Les acides dilués dissolvent rapidement $Fe(OH)_3$ fraîchement précipité, la réaction donnant des sels correspondants de fer trivalent. L'hydroxyde de fer-III a donc un caractère *basique*. Il manifeste, d'autre part, de faibles propriétés acides en se dissolvant notablement dans des solutions concentrées chaudes de bases fortes (mais non de l'ammoniaque).

Les sels correspondant à la fonction acide de l'hydroxyde de fer trivalent dits *ferrites* sont analogues par leur composition aux aluminates et dérivent du *monoacide ferreux* (*acide dioxoferrique-III*) $HFeO_2$. Ils peuvent être obtenus aussi bien à partir des solutions de $Fe(OH)_3$ dans des bases concentrées que par voie sèche, par exemple à 1 100° d'après le schéma:

$$Na_2CO_3 + Fe_2O_3 = CO_2\uparrow + 2NaFeO_2$$

On peut considérer l'oxyde salin (ou minéral *magnétite*) comme un dérivé de l'acide ferreux et de $Fe(OH)_2$ comme base. Ce corps a la formule $Fe(FeO_2)_2$. L'oxyde noir de composition identique qui est un *ferrite de Fe-II* (ou *ferrite ferreux*) constitue les battitures qui se forment lors du martelage des lopins d'acier à chaud.

Les *sels* de l'oxyde de Fe-III peuvent être facilement obtenus en oxydant les sels correspondants de l'oxyde de Fe-II. La plupart se dissolvent facilement dans l'eau. Etant donné que les propriétés basiques de $Fe(OH)_3$ se manifestent très faiblement, les sels du fer trivalent en solutions subissent une hydrolyse poussée. Les sels basiques obtenus confèrent aux solutions de dérivés de Fe^{3+} une couleur brun jaunâtre caractéristique. Cette dernière ne correspond donc pas à la coloration de l'ion $Fe^{\cdots}$ qui est incolore (de même que l'ion anhydre Fe^{3+}). Quand on ajoute un excès d'acide, l'hydrolyse recule et la coloration des solutions pâlit.

Parmi les sels de Fe^{3+} c'est le *chlorure ferrique* qui est le plus important. Ce corps est vendu sous forme de cristaux hydratés $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ jaunes. On l'obtient en traitant par le chlore la solution de Fe dans HCl. Il s'emploie dans la production des colorants organiques. Etant donné que $FeCl_3$ provoque la coagulation rapide des protides (sols électronégatifs) on l'utilise parfois en solution pour arrêter les hémorragies dues aux coupures.

Les *sels* du fer-III forment souvent avec les sels correspondants des métaux alcalins et ceux d'ammonium des combinaisons doubles dont un exemple est l'alun de fer de formule générale $M[Fe(SO_4)_2] \cdot 12H_2O$.

La complexation caractérise particulièrement les sels de nombreux acides faibles. C'est ainsi que HCN donne l'*acide hexacyanoferrique-III* (l'*acide ferricyanhydrique*) complexe ou mieux l'*hexacyanoferrate-III d'hydrogène* $H_3[Fe(CN)_6]$. Parmi ses sels le plus commun est l'*hexacyanoferrate-III de potassium* (ferricyanure ou prussiate rouge), bien soluble dans l'eau, de formule $K_3[Fe(CN)_6]$. De même il se forme facilement des complexes solubles dans l'eau du fer trivalent et de nombreux corps organiques. C'est sur cette propriété que repose notamment l'emploi de l'acide citrique pour la suppression des taches de rouille sur les tissus.

A l'état anhydre les sels de Fe^{3+} peuvent additionner des molécules d'ammoniac, toutefois, ces complexes sont complètement hydrolysés par l'eau. Par contre, les composés de coordination du cobalt trivalent et de l'ammoniac (dénommés parfois *cobaltiammines*) * se distinguent par leur extrême stabilité et le cation complexe jaune $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ forme des sels bien cristallisés avec plusieurs anions dont les sels simples avec Co^{3+} sont inconnus. En substituant d'autres molécules ou radicaux acides à l'ammoniac dans ce cation on obtient une multitude de composés de coordination les plus variés de cobalt-III dont la plupart sont tout à fait stables aussi bien à l'état solide qu'en solution. Un exemple de produit de substitution totale de l'ammoniac dans $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ par des radicaux acides peut être l'anion complexe $[Co(NO_2)_6]^{3-}$ qui donne avec des cations monovalents (à l'exception de Li^+ et de Na^+) des dépôts cristallins de composition $M_3[Co(NO_2)_6]$, difficilement solubles dans l'eau. La formation du sel de potassium jaune est utilisée pour la détection de cet élément.

Parmi les autres dérivés des éléments considérés les plus intéressants sont les composés du *fer hexavalent*. Quand on fait agir Cl_2 ou Br_2 sur une suspension de $Fe(OH)_3$ dans KOH concentré et chaud, il se forme par la réaction

$$2Fe(OH)_3 + 10KOH + 3Cl_2 = 2K_2FeO_4 + 6KCl + 8H_2O$$

le sel potassique de l'*acide tétraoxoferrique-VI* H_2FeO_4. La solution rouge foncé de ce sel se décompose graduellement avec dégagement d'oxygène

$$4K_2FeO_4 + 10H_2O = 8KOH + 4Fe(OH)_3 + 3O_2$$

Quand on fait agir sur cette solution du $BaCl_2$, il se dépose du *tétraoxoferrate-VI* (ou plus simplement du *ferrate*) de baryum rouge violacé, difficilement soluble qui répond à la composition $BaFeO_4 \cdot H_2O$. La séparation des tétraoxoferrates-VI des métaux alcalins facilement solubles est une tâche beaucoup plus ardue.

---

* La nomenclature internationale désigne l'ammoniac par « ammine » lorsqu'il joue le rôle de coordinat neutre dans les composés de coordination. (*N.d.T.*)

L'acide tétraoxoferrique-VI libre et l'anhydride correspondant (le *trioxyde de fer*) FeO_3 n'ont pas été isolés. En acidulant les solutions de ferrates, on obtient un dégagement d'oxygène, le fer se réduisant en trivalent. Tous les ferrates sont des oxydants très énergiques. C'est ainsi que l'ammoniac est oxydé par eux à température ordinaire:

$$2K_2FeO_4 + 2NH_4OH = 2Fe(OH)_3 + N_2 + 4KOH$$

Il découle de ce qui vient d'être exposé que presque toutes les combinaisons simples de Co et de Ni dérivent d'éléments divalents. Par contre, le fer est caractérisé, à peu près au même degré, par les valences II et III. Donc, il y a lieu d'examiner en bref les conditions de leurs transformations mutuelles. L'oxydation ou la réduction des composés correspondants à l'état solide ne pouvant commencer qu'en surface, c'est-à-dire très lentement, on suppose qu'ils se trouvent à l'état de solutions.

L'oxydation des dérivés du fer-II intervient même sous l'action de l'oxygène de l'air. La vitesse du phénomène dépend sensiblement de la réaction du milieu: plus la concentration en ions hydrogène est élevée et plus cette oxydation est lente. Aussi une solution de $FeSO_4$ fortement acidulée par l'acide sulfurique reste-t-elle longtemps inaltérée, alors que le dépôt de $Fe(OH)_2$ qui se forme en présence d'un excès de base s'oxyde si rapidement que sa préparation à l'état pur est impossible dans l'air. Ainsi, les combinaisons du fer divalent sont-elles des *réducteurs* plus actifs en milieu alcalin qu'en milieu acide. Toutefois, même dans ce dernier milieu ils peuvent être facilement oxydés en dérivés correspondants de Fe^{3+} par l'action des oxydants aussi puissants que Cl_2, $KMnO_4$, etc. En particulier on utilise la réaction

$$5Fe^{\cdot\cdot} + MnO_4' + 8H^{\cdot} = 5Fe^{\cdot\cdot\cdot} + Mn^{\cdot\cdot} + 4H_2O$$

pour le dosage des ions $Fe^{\cdot\cdot}$.

A l'opposé des combinaisons du fer divalent, les dérivés de Fe^{3+} sont tout à fait stables vis-à-vis de l'oxygène atmosphérique. Par contre, avec des corps facilement oxydables ils agissent comme des *oxydants* d'autant plus actifs d'ailleurs que la concentration de la solution en ions hydrogène est plus forte. Pour cette raison, en milieu acide les réducteurs aussi énergiques que H_2S, SO_2, HI, etc., réduisent facilement les sels de Fe-III en sels correspondants de Fe-II. En particulier la réaction

$$2Fe^{\cdot\cdot\cdot} + 2I' = 2Fe^{\cdot\cdot} + I_2$$

constitue la base de l'un des procédés de dosage des ions $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$.

§ 2. Métaux de la mine du platine. Tous les métaux de la mine du platine se classent parmi les éléments peu abondants. La teneur

p. cent de l'écorce terrestre en chacun d'eux est indiquée ci-après:

Ru	Rh	Pd	Os	Ir	Pt
$9 \cdot 10^{-7}$	$2 \cdot 10^{-8}$	$2 \cdot 10^{-7}$	$5 \cdot 10^{-7}$	$9 \cdot 10^{-9}$	$5 \cdot 10^{-8}$

Les amas de ces métaux se rencontrent très rarement. On trouve ces métaux presque exclusivement à l'*état natif* accompagnant en quantités infimes d'autres produits de l'érosion des roches. La teneur en platine même des terrains de ce genre (analogues aux graviers aurifères) est beaucoup plus élevée que les teneurs en tous les autres métaux apparentés au platine. La séparation de ces derniers du platine (ou bien entre eux) pose des difficultés technologiques considérables, ce qui explique en partie le prix élevé des éléments considérés.

La production mondiale annuelle des métaux de la mine du platine atteint à environ 25 tonnes. On obtient des quantités considérables de palladium (et de platine) non à partir des gisements de platine, mais comme sous-produits de traitement des minerais nickelifères. La production du platine et du palladium dépasse sensiblement celle de tous les autres métaux de la mine du platine.

A l'état libre les éléments du groupe considéré sont des métaux réfractaires et peu volatils que l'on divise parfois, suivant leur densité, en métaux légers (Ru, Rh, Pd) et lourds (Os, Ir, Pt). Leurs principales constantes sont confrontées ci-après:

Propriétés	Ru	Rh	Pd	Os	Ir	Pt
Couleur	blanc d'argent	blanc d'argent	blanc d'argent	gris bleuâtre	blanc d'argent	blanc grisâtre
Densité relative	12,2	12,4	12,0	22,6	22,5	21,5
Point de fusion (°C) . . .	2 500	1 966	1 555	2 700	2 450	1 774
Point d'ébullition (°C) . . .	4 230	3 670	3 100	4 600	4 150	3 700
Conductivité électrique (Hg = 1)	10	19	10	11	16	10

Le palladium et le platine sont facilement usinables, alors que Ru, Rh, Os et Ir sont plus durs et fragiles. La plupart des éléments considérés sont caractérisés par leur aptitude à fixer certains gaz, en particulier l'hydrogène.

L'élément absorbant le moins d'hydrogène est l'osmium qui à l'état compact ne le fixe pratiquement pas. L'élément le plus actif est le palladium capable de fixer à la température ordinaire plus de 700 fois son volume d'hydrogène. Le métal devient dans ce cas boursouflé, fragile et se fissure. La solubilité

de l'hydrogène dans le platine est de beaucoup inférieure à sa solubilité dans le palladium (elle ne devient d'ailleurs notable qu'à température élevée). Par contre, le platine dissout l'oxygène mieux que le palladium: à 450° il peut absorber environ 70 fois son volume d'oxygène, tandis que le palladium ne peut en absorber que 0,07 fois le sien.

Les éléments de la mine du platine sont extrêmement résistants aux actions chimiques. Pris en masse, la plupart d'entre eux (excepté Pd et Pt) sont insolubles non seulement dans les acides ordinaires, mais encore dans l'eau régale. Cette dernière dissout facilement le platine pur et le palladium, qui est également soluble dans HNO_3.

Même les éléments non métalliques les plus actifs n'agissent pas aux températures ordinaires sur les métaux de la mine du platine à l'état compact. Une interaction plus ou moins énergique peut être provoquée par chauffage. On observe alors des particularités individuelles intéressantes: le platine résiste mieux que les autres métaux à l'oxygène, le plus résistant au soufre est le ruthénium, l'iridium est le plus passif à l'attaque du chlore et le rhodium résiste le mieux au fluor. Les réactions les plus énergiques interviennent avec l'osmium dont la poudre fine s'oxyde lentement à l'air (se transformant en OsO_4) même dans les conditions normales. Les autres métaux de la mine du platine sont caractérisés par une résistance chimique moins élevée lorsqu'ils se présentent à l'état finement divisé (sous forme de *noir*) que lorsqu'ils sont pris en masse.

C'est le platine qui offre le plus d'intérêt pratique parmi les éléments de sa mine. Il sert à fabriquer des éléments d'appareillages pour usines chimiques (creusets, capsules), des résistances chauffantes de fours électriques, des instruments pour mesure des températures élevées, etc. Le platine trouve aussi des applications extrêmement importantes en raison de ses propriétés catalytiques dans divers procédés chimiques. Près de la moitié de la production mondiale annuelle sert en bijouterie et en stomatologie pour la prothèse dentaire.

Les *composés* des éléments de la mine du platine ne trouvent pas jusqu'ici d'applications pratiques tant soit peu intéressantes. Ils sont très nombreux et appartiennent à des types très variés, certains métaux possédant des dérivés qui répondent à des valences allant de I jusqu'à VIII. Toutefois, plusieurs de ces dérivés sont peu caractéristiques et ne se rencontrent qu'exceptionnellement. Tous les éléments de la mine du platine se distinguent par une très forte tendance à la complexation.

Les dérivés des éléments *divalents* sont surtout propres au palladium et en partie au platine. Ce dernier forme un très grand nombre de complexes mais très peu de composés simples. Par contre, pour le palladium c'est l'état divalent qui est le plus stable dans les deux cas.

Parmi les combinaisons simples de Pd^{2+} les plus importants sont ses sels qui en majeure partie se dissolvent facilement. En solution dès la température ordinaire $PdCl_2$ se réduit aisément en métal sous l'action de l'oxyde de carbone:

$$PdCl_2 + H_2O + CO = CO_2 + 2HCl + Pd$$

C'est sur cette propriété que repose son emploi pour la découverte de CO.

Les complexes du palladium et du platine *divalents* sont très nombreux et ont une composition variée. Le plus stable est le *tétracyanoplatinate-II d'hydrogène* (ou *acide platinocyanhydrique*) $H_2[Pt(CN)_4]$. Le platine est également caractérisé par les *tétrachloroplatinates-II*, sels du *tétrachloroplatinate-II d'hydrogène* (ou l'*acide chloroplatineux*) $H_2[Pt(Cl)_4]$.

Les combinaisons des éléments *trivalents* sont les plus caractéristiques du rhodium et de l'iridium. Leurs hydroxydes, $Rh(OH)_3$ jaune et $Ir(OH)_3$ vert, sont pratiquement insolubles dans l'eau. Tous deux jouissent des propriétés basiques faibles et par chauffage perdent facilement leur eau, en se transformant en oxydes E_2O_3 noirs. En plus des sels ordinaires on connaît pour les deux éléments un très grand nombre de complexes variés.

Les dioxydes EO_2 correspondant aux métaux *tétravalents* sont connus pour tous les métaux de la mine du platine (en partie sous forme d'hydrates seulement). Les autres dérivés de cette valence caractérisent particulièrement le *platine* lui-même. $Pt(OH)_4$ brun-rouge est soluble aussi bien dans les acides que dans les bases fortes, les produits d'interaction étant en général non pas des sels simples mais des complexes. C'est ainsi que l'interaction avec NaOH et HCl intervient comme suit:

$$2NaOH + Pt(OH)_4 = Na_2[Pt(OH)_6]$$
$$Pt(OH)_4 + 6HCl = H_2[PtCl_6] + 4H_2O$$

La formation des complexes amminés ne caractérise que le platine. La plupart de ces complexes correspondent aux types $[Pt(NH_3)_6]X_4$ et $[Pt(NH_3)_4X_2]X_2$. Par contre, les complexes anioniques de formule générale $M_2[EX_6]$ (X étant souvent un halogène) sont connus pour tous les métaux de la mine du platine. Les plus stables sont ceux qui dérivent du platine.

Produit couramment vendu dans le commerce: l'*hexachloroplatinate-IV d'hydrogène* (ou l'*acide chloroplatinique*) libre, de formule $H_2[PtCl_6]$ peut s'obtenir par dissolution du platine dans l'acide chlorhydrique saturé de chlore:

$$Pt + 2Cl_2 + 2HCl = H_2[PtCl_6]$$

On se sert parfois de la formation de précipités jaunes de l'*hexachloroplatinates-IV* de NH_4^+, K^+, Rb^+ et Cs^+, difficilement solubles, pour la découverte des cations énumérés.

Les dérivés des éléments *hexavalents* caractérisent le mieux l'osmium et le ruthénium. Les deux métaux forment, par fusion alcaline en présence d'oxydants, des sels des *acides osmique* ou *ruthénique* de formule générale M_2EO_4:

$$E + 3KNO_3 + 2KOH = K_2EO_4 + 3KNO_2 + H_2O$$

Les *osmiates* aussi bien que les *ruthénates* sont assez instables dans les conditions normales, toutefois, les modifications prédominantes de ces corps diffèrent sensiblement. Les ruthénates sont facilement *réduits* en RuO_2 qui est le composé oxygéné le plus stable du ruthénium. Par contre, les osmiates *s'oxydent* facilement en OsO_4.

Les composés des éléments *octavalents* ne sont connus que pour l'osmium et le ruthénium. L'interaction de l'osmium métallique en poudre avec le fluor vers 250° conduit à la formation de vapeurs incolores de OsF_8 qui se condensent par refroidissement en cristaux jaune citron (F 34°, Eb 48°). Au point de vue chimique l'*octafluorure d'osmium* est un oxydant énergique. Il est graduellement décomposé par l'eau:

$$OsF_8 + 4H_2O = 8HF + OsO_4$$

Dans les conditions normales le *tétroxyde d'osmium* OsO_4 est l'oxyde le plus stable de cet élément. Il se forme lentement à partir du métal finement divisé ou à partir de ses combinaisons quelconques même quand on les abandonne à l'air. Le *tétroxyde de ruthénium* de composition analogue peut s'obtenir par traitement d'une solution de K_2RuO_4 par un excès de chlore:

$$K_2RuO_4 + Cl_2 = 2KCl + RuO_4$$

Les deux tétroxydes sont des corps cristallins volatils, de couleur jaune pâle (OsO_4) ou jaune d'or (RuO_4). Ils se dissolvent assez facilement dans l'eau, leurs solutions ne donnant pas de réaction acide au tournesol.

Bien que les deux tétroxydes soient des oxydants énergiques, ils manifestent des différences nettes de stabilité. Alors que OsO_4 bout à 131° sans se décomposer, le tétroxyde de ruthénium, chauffé à 108°, se décompose en explosant et donne RuO_2 et l'oxygène. Dans les conditions normales et sans contact avec des réducteurs, OsO_4 ne s'altère pas, tandis que RuO_4 ne peut être conservé qu'à l'abri de l'humidité et de la lumière. Le tétroxyde d'osmium est facilement soluble dans l'alcool et n'est réduit que lentement par ce dernier en OsO_2. RuO_4 explose au contact de l'alcool. D'une façon générale, il s'ensuit que RuO_4 est beaucoup moins stable que OsO_4

et que ses propriétés oxydantes sont accusées beaucoup plus fortement. Les vapeurs des deux tétroxydes sont très toxiques.

Malgré toute la variété des combinaisons constituées par les éléments de la mine du platine, leur utilisation pratique en chimie est liée aux propriétés catalytiques des *métaux mêmes*. En accélérant divers phénomènes chimiques, ils favorisent parfois surtout les réactions qui se déroulent avec la participation de l'hydrogène gazeux. A ce point de vue le plus intéressant est le palladium en présence duquel l'hydrogène réduit *à froid* et *à l'abri de la lumière* le chlore, le brome, l'iode et l'oxygène, transforme SO_2 en H_2S, ClO_3' en Cl', $FeCl_3$ en $FeCl_2$, etc. En présence simultanée de l'oxygène et de l'eau le palladium saturé d'hydrogène est capable de transformer N_2 en NH_4NO_2, c'est-à-dire réaliser la fixation de l'azote libre dans les conditions de température et de pression ordinaires.

Etant donné que l'activité catalytique d'un métal est d'autant plus élevée que son aire est plus développée, en préparant les catalyseurs, on cherche à augmenter leur surface autant que possible. A cet effet, on dépose souvent le métal sur une matière poreuse neutre comme l'amiante. On peut obtenir en particulier de l'*amiante platiné* en imprégnant l'amiante d'une solution diluée (à 1 ou 2 %) de $H_2[PtCl_6]$ avec calcination subséquente, ce qui provoque la décomposition de l'acide:

$$H_2[PtCl_6] = 2HCl + 2Cl_2 + Pt$$

Pourtant on prépare souvent des catalyseurs métalliques sans support neutre. On atteint le degré de division correspondant à chaque cas concret en appliquant des procédés de préparation différents. C'est ainsi que la *mousse de platine* peut s'obtenir en calcinant doucement $(NH_4)_2[PtCl_6]$. Un catalyseur contenant du métal plus finement divisé comme le *noir de platine* se prépare en réduisant une solution de $H_2[PtCl_6]$ par du zinc métallique:

$$H_2[PtCl_6] + 3Zn = 3ZnCl_2 + H_2 + Pt$$

Enfin, on peut obtenir du *platine colloïdal* encore plus finement divisé en réduisant cette même solution par du chlorure stanneux $SnCl_2$:

$$H_2[PtCl_6] + 2SnCl_2 = 2SnCl_4 + 2HCl + Pt$$

Malgré de nombreuses différences, les éléments de la mine du platine ressemblent en gros à ceux de la triade du fer. Les uns et les autres sont des métaux blanc d'argent ou gris, caractérisés par une faible volatilité, leurs points de fusion variant dans chaque groupe d'une façon assez régulière et diminuant quand on passe de bas en haut et de gauche à droite, le plus réfractaire est l'osmium et le moins réfractaire, le nickel. Tous les métaux du groupe VIII sont

caractérisés par leur forte activité catalytique. Leurs ions manifestent une extrême tendance à la complexation. Leurs dérivés dans l'immense majorité sont colorés.

Presque tous les éléments du groupe VIII forment des combinaisons correspondant à plusieurs valences différentes, les variations de ces dernières intervenant assez facilement. Si on suit un groupe de bas en haut et de gauche à droite, la valence *la plus typique* d'un élément déterminé baisse généralement, comme le montre la comparaison ci-après:

Fe	Co	Ni
III, II	II, III	II
Ru	Rh	Pd
IV	III	II, IV
Os	Ir	Pt
VIII	III, IV	IV, II

Entre les éléments des colonnes verticales on peut mettre en évidence une ressemblance encore plus grande. C'est ainsi que tous les termes de la suite Co — Rh — Ir, à l'opposé des autres éléments du groupe, sont caractérisés par la formation de complexes amminés du type $[E(NH_3)_6]X_3$. Les termes de la suite Fe — Ru — Os sont des catalyseurs particulièrement actifs dans la synthèse de l'ammoniac à partir de ses éléments. Ni, Pd et Pt jouent un rôle catalytique important dans des réactions d'addition de l'hydrogène aux composés organiques. Les composés oxygénés sont plus caractéristiques de Fe, Ru et Os que les sulfures, alors que dans la suite Ni — Pd — Pt c'est l'inverse qui a lieu. Pour cette raison Fe, Ru et Os ressemblent à Mn, Tc et Re, alors que Ni, Pd et Pt sont analogues à Cu, Ag et Au. Par leurs propriétés chimiques les éléments du groupe VIII sont donc des *éléments de transition* entre leurs voisins du sous-groupe du manganèse et ceux du sous-groupe du cuivre.

§ 3. Revue finale des éléments. Si on confronte les propriétés des éléments chimiques, il s'avère que dans la plupart des cas elles sont des *fonctions périodiques* de la charge positive du noyau. Seul un petit nombre de ces propriétés en dépendent de façon *linéaire*. Comme on le voit fig. 203, les fréquences d'oscillations des rayons X caractéristiques de divers éléments (correspondant en fonction de leur dureté aux raies K, L et M) sont des fonctions linéaires. Un exemple frappant de relation périodique sont les *volumes atomiques*, c'est-à-dire les volumes occupés par les atomes-grammes des éléments à l'état solide.

La linéarité de la fonction des fréquences est due au fait qu'elles sont directement définies par la valeur de la charge positive du *noyau*. Par contre, les propriétés qui varient périodiquement sont

liées aux électrons externes de l'atome, c'est-à-dire à la distribution spatiale des électrons entourant le noyau. Or, la loi périodique consiste essentiellement en ce que *l'évolution progressive des structures atomiques intervient avec formation périodique de systèmes électroniques semblables* à mesure que croît la charge positive du noyau (ainsi que le nombre d'électrons périphériques). Pour cette raison,

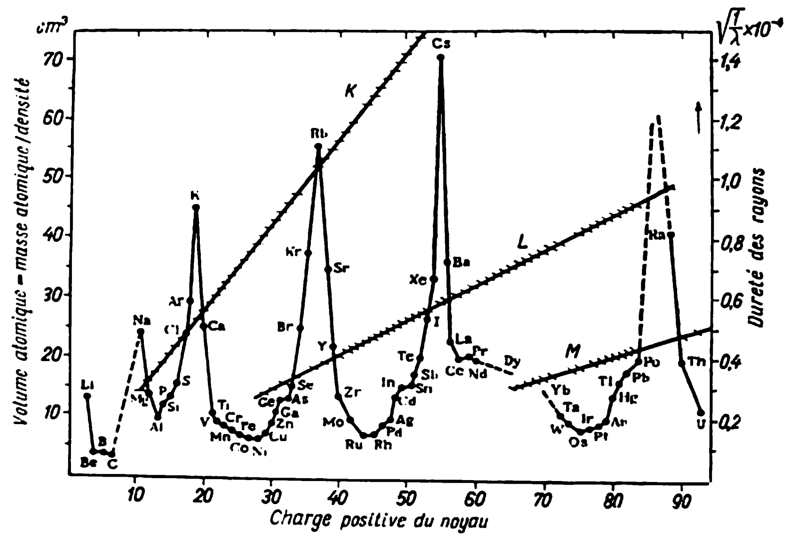


Fig. 203. Propriétés périodiques et non périodiques des éléments

toutes les propriétés liées à la distribution des électrons dans les atomes doivent également varier périodiquement, ce qu'on observe notamment pour les volumes atomiques.

L'une des caractéristiques importantes des éléments au point de vue pratique est leur *abondance dans la nature.* On trouvera ci-après les teneurs (pourcentages atomiques) de l'écorce terrestre en éléments les plus abondants:

1.	O	52,32	4.	Al	5,53	7.	Ca	1,48	10.	Ti	0,22	13.	Mn	0,03
2.	H	16,95	5.	Na	1,95	8.	Mg	1,39	11.	C	0,14	14.	N	0,03
3.	Si	16,67	6.	Fe	1,50	9.	K	1,08	12.	P	0,04	15.	S	0,03

Comme le montrent ces données, parmi le nombre total d'atomes constituant l'atmosphère, l'hydrosphère et la partie supérieure de la lithosphère 99,4 % appartiennent à 15 éléments, les atomes de tous les autres éléments réunis n'intervenant que pour les 0,6 % restants. On voit sur la fig. 204 que l'abondance relative des éléments est une fonction périodique, bien que très complexe, de la charge positive du noyau.

Dans les conditions normales seuls se présentent à l'état gazeux H, N, O, F, Cl et les gaz inertes, c'est-à-dire les éléments disposés en haut et à droite du tableau périodique. Dans ces conditions Br et Hg sont des liquides. Par sous-refroidissement facilement obtenu, on observe à l'état liquide Cs (F +28°) et Ga (F +30°). Les autres éléments dans les mêmes conditions sont des solides.

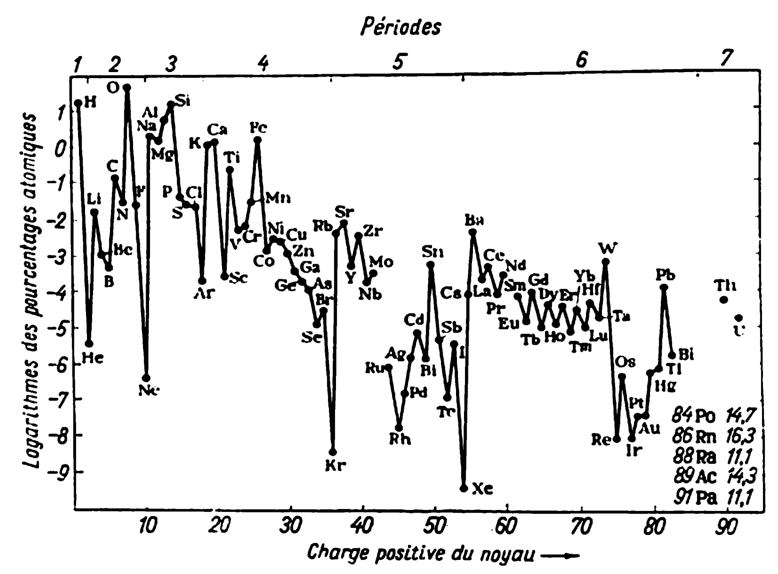


Fig. 204. Abondance de l'écorce terrestre en éléments

A l'état libre la grande majorité des éléments présente un aspect métallique avec des nuances: de blanc d'argent jusqu'à gris foncé. Cela se rapporte d'ailleurs non seulement aux métaux typiques mais encore à plusieurs éléments non métalliques comme C (sous forme de graphite), Si, As, Se, Te. Seul un assez petit nombre d'éléments qui présentent d'autres nuances tout en conservant leur aspect métallique. C'est ainsi que Cu a une coloration rouge et Au une coloration jaune, Bi est caractérisé par une couleur rougeâtre, Pb par une teinte bleutée et I par une couleur violet foncé. Parmi les éléments qui ne présentent pas d'aspect métallique S est coloré en jaune, F en jaune verdâtre très pâle, Cl en vert jaunâtre et Br en brun-rouge. H, N et O ainsi que les gaz inertes sont incolores. Parmi les éléments solides seuls sont incolores le phosphore (dit blanc) et le carbone (sous forme de diamant). Comme l'indique ce résumé, tous les éléments des périodes IV et VII, à l'exception du brome et des gaz inertes, sont caractérisés par un aspect métallique. Les éléments qui

ne le présentent pas sont réunis en haut et à droite du tableau périodique (voir page de garde).

Les propriétés physiques comme le rayon atomique, le point de fusion, la densité relative, la dureté, etc., dépendent du type de réseau cristallin des éléments confrontés et, en toute rigueur, ne soutiennent la comparaison qu'à réseaux de types identiques. D'une façon générale, toutes ces propriétés sont des *fonctions périodiques* plus ou moins nettes de la charge positive du noyau.

Par leurs *caractères chimiques généraux* la plupart des éléments sont des métaux. Ils se classent tous à gauche et en bas du système. Comme termes limites on peut considérer Be, Al, Ge, Sb et Po. La partie droite supérieure du tableau est occupée par les éléments de caractère non métallique, les termes limites étant B, Si, As, Te et At. Ainsi, la ligne de séparation *approchée* entre les métaux et les éléments non métalliques passerait entre les deux séries indiquées des éléments.

Si l'on suit les périodes courtes de gauche à droite ou de bas en haut (excepté la période 1), on observe un affaiblissement marqué du caractère métallique des éléments. Il en va d'une façon plus compliquée dans les périodes longues où les séries analogues 1—3 et 14—17 obéissent en gros à la même règle, alors qu'en suivant les séries 4—13 de gauche à droite, on ne constate pas de variations nettes et progressives des propriétés. D'autre part, quand on passe de bas en haut, au lieu de l'affaiblissement on note le renforcement du caractère métallique des éléments. En confrontant les séries entrant dans un même groupe (1 et 2, 2 et 12, etc.), on déduit que les éléments de la série *gauche* présentent toujours des propriétés métalliques plus manifestes que ceux de la série *droite*.

L'hydrogène occupe une place à part dans la série de ses analogues, son caractère non métallique (par suite de la charge moins forte de son noyau) étant prononcé plus faiblement que dans le cas de l'iode. Au total les métaux les plus actifs sont les éléments qui occupent le coin inférieur gauche (Fr, Cs, Ra), alors que les éléments non métalliques les plus actifs occupent le coin supérieur droit (F, O, Cl) du tableau périodique.

L'*interaction* entre les éléments est, en général, d'autant plus énergique qu'ils se distinguent entre eux par leur caractère chimique. Pour cette raison, les chaleurs de formation des combinaisons entre les éléments d'une même période sont d'autant plus élevées que ces éléments sont disposés plus loin les uns des autres. A titre d'exemple indiquons les chaleurs de formation de certains composés constitués des éléments des périodes 3 et 2. Etant donné que les formules de ces composés sont différentes, les données qui les concernent ne peuvent être confrontées d'une manière directe et doivent être réduites à un mode comparable. A cet effet, on divise

les chaleurs de formation molaires par le nombre de liaisons de valence mises en jeu dans le composé et l'on obtient ainsi des valeurs rapportées à une valence-gramme (chaleur de formation *par liaison*).

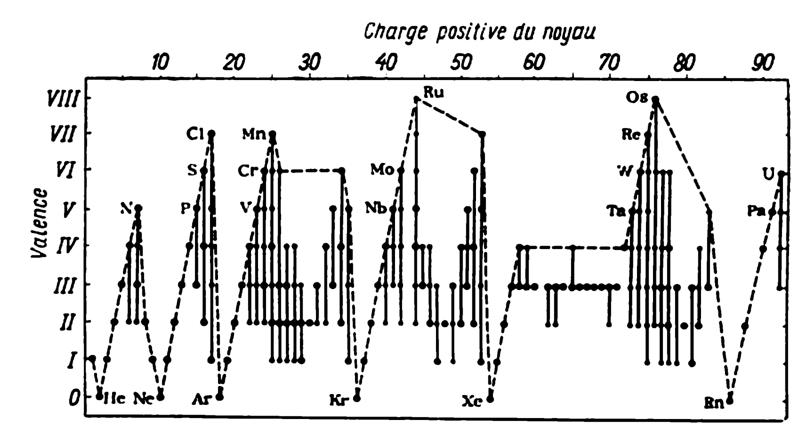


Fig. 205. Valences des éléments chimiques

Ces dernières peuvent être comparées entre elles. La marche des calculs apparaît des données du tableau ci-après.

Composé	$NaCl$	$MgCl_2$	$AlCl_3$	$SiCl_4$	PCl_5	Li_2O	BeO	B_2O_3	CO_2	N_2O_5
Chaleur de formation molaire (kcal)	98,3	153,3	166,8	150,1	106,5	142,3	147,0	345,0	94,4	13,1
Nombre de liaisons de valence mises en jeu	1	2	3	4	5	2	2	6	4	10
Chaleur de formation par liaison (kcal) . . .	98,3	76,7	55,6	37,5	21,3	71,2	73,5	57,5	23,6	1,3

Les *valences* des éléments sont comparées fig. 205, les plus caractéristiques étant marquées de points en gras. Bien que d'une façon générale la valence dépende de la nature des deux atomes qui réagissent (ainsi que des conditions ambiantes), pour de nombreux éléments elle reste pratiquement constante. Pour d'autres (comme Mn, Ru), on observe par contre des variations très marquées.

Parmi les éléments des périodes courtes (de 1 à 3) seuls N, P, S et Cl sont caractérisés par la variabilité de la valence. Cette variabilité est beaucoup plus répandue parmi les termes des périodes longues (de 4 à 7). Aux débuts de ces périodes la tendance à la formation des combinaisons des valences *inférieures*, quand on suit les séries de 4 à 10 de bas en haut, s'intensifie. Par contre, elle s'affaiblit à leurs extrémités (séries de 13 à 16). Chez les éléments analogues de valence *variable* on observe la valence maximale dans les composés oxygénés et fluorés, alors que la valence minimale se manifeste le plus souvent dans les combinaisons avec d'autres halogènes (en particulier dans les cyanures complexes).

XV

NOYAU ATOMIQUE

Ainsi qu'on l'a noté (III, § 2), le facteur essentiel qui stimula les progrès de la théorie de la structure atomique fut la découverte de la radioactivité. Pourtant, ce phénomène par lui-même, à l'opposé des phénomènes chimiques communs, n'a pu être interprété en partant des modèles atomiques.

Les différences d'aptitude des modèles obtenus dans les deux cas s'expliquent par des distinctions fondamentales entre la désintégration radioactive et les réactions chimiques usuelles. Si ces dernières sont liées aux modifications intervenant dans les couches *externes* des atomes, la désintégration radioactive est un phénomène se déroulant au sein du *noyau atomique*.

Il est évident que la création d'une théorie générale de la constitution des noyaux atomiques et de leurs réactions caractéristiques signifierait un progrès énorme de la science des corps et des transformations de ceux-ci. Une telle théorie n'existe pas encore, mais à l'heure actuelle on assiste à un développement rapide de cette nouvelle branche qu'est la *chimie nucléaire*.

§ 1. Radioactivité naturelle. Dès la découverte de la radioactivité en 1896, il a été établi que ce phénomène caractérisait non seulement l'uranium mais encore d'autres éléments lourds comme Th, Ra, Po, etc. L'étude de ce problème jusque vers 1925 montra que la désintégration radioactive était très complexe et se déroulait en plusieurs stades consécutifs.

Les procédés d'étude des phénomènes radioactifs reposent essentiellement sur certains effets provoqués par les rayons alpha (α), bêta (β) et gamma (γ) (III, § 2). Notons tout d'abord la phosphorescence de nombreux corps solides, en particulier de ZnS cristallin. Si l'on revêt notamment avec ce corps un morceau de carton et que l'on approche de ce dernier une préparation radioactive, on observera nettement la luminescence de cet écran dans une chambre obscure. En se servant d'une loupe ou d'un microscope à faible grossissement, on peut constater que cette luminescence se compose essentiellement de *scintillations* dues aux chocs des particules α contre l'écran. Il est particulièrement commode d'observer ces scintillations au

spintharisçope représenté schématiquement fig. 206 (où *A* représente le corps radioactif, *B* l'écran, *C* la loupe). Les scintillations sont la preuve la plus manifeste de la réalité des atomes (III, § 1).

C'est sur la luminescence provoquée par des corps radioactifs que repose la réalisation de *produits luminescents permanents*. Ces préparations sont généralement faites à base de la poudre de ZnS cristallisé contenant des traces (de l'ordre de 0,01 g par kilogramme de produit) d'un élément radioactif. On y ajoute presque toujours d'autres corps (comme Bi, Cu, etc.), qui contribuent à intensifier la luminescence ou à en modifier la coloration. On prépare ensuite avec ces produits des peintures servant à revêtir les objets qui doivent rester visibles dans l'obscurité (éléments des instruments de mesure, dispositifs de

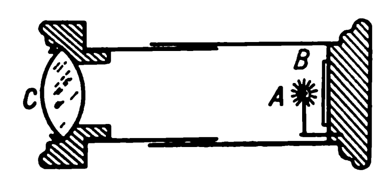


Fig. 206. Spinthariscope

signalisation variés, etc.). Il faut noter que sous l'action du rayonnement radioactif le produit luminescent se désintègre graduellement et que l'intensité de l'émission lumineuse baisse. La durée totale de vie d'un tel produit ne dépasse pas une dizaine d'années.

Un autre procédé relève de l'action du rayonnement radioactif sur une plaque photographique. L'utilisation à cet effet de couches sensibles *épaisses* est d'un grand intérêt : les plaques de ce genre permettent d'enregistrer tout le chemin suivi par les particules chargées.

Dans les recherches sur les phénomènes radioactifs on utilise très largement le procédé de la chambre de Wilson (III, § 2). Le perfectionnement de ce procédé par application d'un champ magnétique à la chambre a permis non seulement d'enregistrer les traces des particules chargées mais encore d'établir avec précision leur nature.

Enfin, le procédé le plus souvent employé est fondé sur la détection directe de l'ionisation de l'air sous l'action du rayonnement radioactif. Etant donné que les instruments électriques permettent de détecter l'ionisation extrêmement faible, ce procédé présente une extrême sensibilité.

L'instrument électrique le plus utilisé depuis 1908 pour l'étude des phénomènes radioactifs est la *chambre d'ionisation* ou le *compteur de Geiger-Müller*. Son schéma est représenté fig. 207. Le compteur se compose d'un cylindre métallique rempli de gaz ou d'air raréfié. Un fil métallique fin est tendu suivant l'axe du cylindre. Entre le fil et les parois du cylindre on crée une différence de potentiel élevée, presqu'à la limite de la différence de potentiel disruptif.

Lorsqu'un rayonnement radioactif pénètre à l'intérieur du cylindre (par des orifices ménagés dans les parois et obturés au moyen des feuilles métalliques minces), l'air s'ionise, une décharge passe, ce qui est aussitôt signalé par des instruments électriques. La chambre d'ionisation est sensible au point qu'elle réagit à chaque particule α ou β. En compliquant la construction de cet appareil, on peut le transformer en un enregistreur automatique.

L'action ionisante des rayons α est de beaucoup supérieure à celle des rayons β, tandis que l'effet de ces derniers est plus fort que celui des rayons γ (dans les rapports respectifs d'environ 100 000 : 1 000 :1). Par contre, le pouvoir pénétrant dans les différentes substances

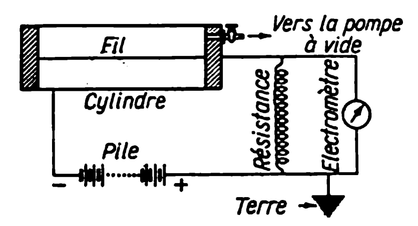


Fig. 207. Compteur de Geiger-Müller

est le plus fortement accusé dans le cas des rayons γ. Ainsi, les rayons α sont entièrement retenus par une mince feuille d'aluminium métallique de 0,1 mm d'épaisseur seulement. Pour absorber complètement les rayons β, il faut une couche de Al de 5 mm d'épaisseur, alors que les rayons γ ne sont presque pas retenus par une pareille plaque. En utilisant les propriétés de ces rayonnements et en tenant compte des différences de leur comportement dans un champ électrique ou magnétique (III, § 2), on peut isoler chaque type de rayonnement radioactif et l'étudier séparément.

L'action d'un rayonnement radioactif sur les corps voisins se manifeste d'une façon extrêmement active. Il décompose, par exemple, l'eau suivant le schéma

$$H_2O \rightleftarrows H + OH$$

avec formation subséquente partielle de H_2, H_2O_2 et de O_2. Dans toutes les réactions chimiques, l'action la plus énergique est exercée par les rayons α, alors que les rayons β et γ agissent d'une manière beaucoup moins active (ces derniers étant les moins énergiques). L'utilisation des corps radioactifs demande des mesures de précaution appropriées.

Les rayons α sont constitués d'un flux de particules α, c'est-à-dire de noyaux d'hélium (He^{2+}) caractérisés par une masse atomique 4 et une charge 2+. En perdant une particule α, l'atome émet également deux électrons des couches extérieures. Par l'étude des scintillations on a calculé qu'un gramme de radium pur émet par seconde

37 milliards de particules α. Bien qu'énorme, ce chiffre correspond à la désintégration par seconde d'un seul atome de radium sur les 72 milliards en présence.

L'activité correspondant à $3{,}7 \cdot 10^{10}$ désintégrations par seconde est considérée comme unité de radioactivité. Elle s'appelle *curie* (Ci). Récemment sous le nom de *rutherford* (Rd) on a proposé une unité plus commode correspondant à $1 \cdot 10^{10}$ désintégrations par seconde.

En étudiant les déviations des particules α dans les champs électrique et magnétique, on a réussi à établir qu'elles sont expulsées par les noyaux des atomes radioactifs à une vitesse initiale

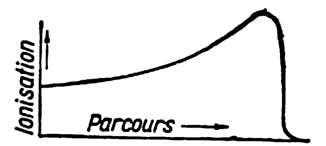


Fig. 208. Ionisation de l'air par une particule α

de 20 000 km/s. A titre de comparaison il est intéressant de noter que la vitesse initiale d'un projectile de canon moderne ne dépasse généralement pas 2 km/s.

L'énergie cinétique d'une particule α est des dizaines de millions de fois supérieure à l'énergie d'une molécule de gaz dans les conditions ordinaires. Si une particule α ne rencontrait pas d'obstacles, elle pourrait en deux secondes faire le tour du globe. Mais, en réalité, elle subit sur son chemin un très grand nombre de collisions avec les molécules des gaz de l'air. Il en résulte que des dizaines de milliers de molécules sont ionisées, alors que la particule α perd rapidement sa vitesse. Comme le montre fig. 208, elle ionise l'air au maximum à la fin de son parcours.

L'expérience indique que le *parcours* normal des particules α dans l'air (à 15° et sous 760 mm Hg) n'est que de quelques centimètres. Toutes choses égales d'ailleurs, ce parcours est à peu près proportionnel au cube de leur vitesse initiale.

Une circonstance essentielle est que pour l'immense majorité des particules α expulsées par un corps radioactif déterminé, le parcours est une grandeur constante. Cela permet de l'utiliser comme caractéristique des éléments radioactifs. Ainsi, le radium peut être caractérisé par le parcours des particules α qu'il émet égal à 3,31 cm. Le parcours des particules α du thorium est de 2,59 cm, etc. Dans les milieux denses, le parcours des particules α ne dépasse pas 0,1 mm.

A la fin de sa course, un noyau d'hélium expulsé sous forme de particule α gagne deux électrons et se transforme en un atome neutre. Un gramme de radium (avec les produits de sa désintégration) fournit annuellement environ 0,16 cm^3 d'hélium. Pour cette raison, les minerais radioactifs contiennent généralement de l'hélium, en quantités parfois considérables (plusieurs litres par kilogramme).

Les rayons β sont un flux d'électrons expulsés par les noyaux des atomes radioactifs. A l'opposé des rayons α, même quand ils sont émis par un seul élément, les rayons β sont caractérisés par des vitesses initiales différentes (fig. 209), allant des valeurs modérées

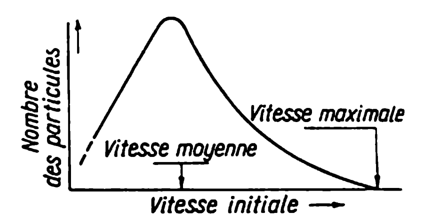


Fig. 209. Distribution des vitesses des particules β

à un certain maximum qui peut être très élevé (de l'ordre de 300 000 km/s). Le parcours des particules β se chiffre au maximum par 100 cm.

Tout comme les rayons β, le rayonnement gamma d'un atome radioactif n'est pas homogène. Les rayons γ sont analogues aux rayons X (III, § 3), mais leurs longueurs d'onde sont encore plus courtes. Pour évaluer la longueur d'onde de ces rayons, on se sert d'unités X. Une unité X est égale à 10^{-11} cm, c'est-à-dire à un millième d'angström.

L'unité de mesure fondamentale de l'*énergie* du rayonnement radioactif est l'*électron-volt* (eV), c'est-à-dire l'énergie qu'acquiert un électron après la traversée d'un champ accélérateur de 1 volt. Un électron-volt correspond à $1,6 \cdot 10^{-12}$ erg par particule ou par photon et à 23,06 kcal par $6,02 \cdot 10^{23}$ particules contenues dans une molécule-gramme. Beaucoup plus souvent il convient d'utiliser une unité un million de fois plus grande qu'est le *mégaélectron-volt*(MeV).

La relation entre la longueur d'onde des rayons γ (λ en unité X) et l'énergie du rayonnement (E et MeV) est donnée par l'équation

$$\lambda E = 12,4$$

Cette équation est valable non seulement pour les rayons γ mais aussi pour l'ensemble du spectre électromagnétique (voir fig. 25).

Peu après la découverte du radium on a observé que les corps qui se trouvent dans son voisinage deviennent eux-mêmes radioactifs. L'origine de cette radioactivité « induite » n'est devenue claire que lorsqu'on a élucidé que la désintégration du radium se déroule suivant le schéma

$$Ra = He + Rn$$

et que l'un de ces gaz inertes, le radon, subit une désintégration ultérieure. Ce sont les produits de cette désintégration qui en se déposant sur les substances avec lesquelles le radon peut venir en contact provoquent la radioactivité induite.

Ainsi qu'on l'a noté plus haut (III, § 2), presque simultanément avec le radium, on a découvert un autre élément radioactif, le polonium. caractérisé par un parcours des particules α expulsées de 3,84 cm et qui, au point de vue chimique, est analogue au tellure. L'étude plus poussée de la radioactivité induite a montré que Po est présent parmi les produits de la désintégration du radon. D'un autre côté, on savait que le radium existe toujours dans les minerais uranifères et que ces derniers sont constamment accompagnés par un élément non radioactif, le plomb. Ainsi, il est naturel de supposer que, malgré les différences de masses atomiques et de propriétés chimiques, les éléments U, Ra, Rn, Po, Pb sont apparentés les uns aux autres. Une étude plus poussée a confirmé cette hypothèse : on a trouvé que tous les corps sont réellement les termes d'une même *série radioactive* commençant par l'uranium et s'achevant par le plomb. On connaît des séries identiques pour l'actinium et le thorium. Les trois séries sont indiquées dans le tableau (pp. 492-493).

A titre d'exemple nous considérerons un peu plus en détail la série de l'uranium. L'uranium expulse une particule α et se transforme alors en UX_1. La particule α possédant une charge de 2+ et une masse de 4, la masse atomique de UX_1 est de 4 unités inférieure à celle de l'uranium, alors que la charge positive de son noyau est égale à 90. Ces faits expliquent l'analogie de UX_1 au point de vue des *propriétés chimiques* non pas avec l'uranium mais avec le thorium.

La désintégration ultérieure de UX_1 intervient avec émission d'une particule β du noyau. Etant donné que cette particule a une masse extrêmement faible ($^1/_{1820}$ d'unité de masses atomiques) et une charge négative, la masse atomique reste pratiquement invariable. alors que la charge positive du noyau augmente d'une unité. Pour cette raison, UX_2 qui se forme est, au point de vue des propriétés chimiques, analogue non plus au thorium, mais au protactinium. Une désintégration semblable de UX_2 mène à la formation de UII, analogue par ses propriétés chimiques à l'uranium ordinaire (qui reçoit parfois le nom de UI), mais qui se distingue de ce dernier par la valeur de sa masse atomique.

La considération de cette partie de la série de l'uranium montre que les transformations radioactives interviennent avec expulsion par le noyau de l'atome considéré soit d'une particule α, soit d'une particule β (parfois avec émission simultanée de rayonnement γ). La projection d'une particule α s'accompagne de la perte de deux électrons par la couche périphérique, tandis que la projection d'une particule β s'accompagne du gain d'un électron par cette couche. Dans le premier cas, le produit de la désintégration se déplace dans le système périodique de *deux cases à gauche* et dans le deuxième, d'*une case à droite* (*loi du déplacement*). La perte d'une particule α entraîne la réduction de la masse atomique de 4 unités, alors que la transformation par émission de particule β ne modifie pas sérieusement la masse atomique.

La désintégration ultérieure de UII se déroule avec projection successive de 5 particules α par le noyau, les produits intermédiaires formés étant l'ionium, le radium, le radon, RaA et RaB. Ce dernier perdant une particule β se transforme en RaC pour lequel deux voies de la désintégration ultérieure sont possibles. Sa majeure partie perd d'abord une particule β et ensuite une particule α (transition par RaC′). La partie mineure perd d'abord une particule α et ensuite une particule β (transition par RaC″). Dans les deux cas il se forme RaD qui, en perdant successivement deux particules β, se transforme en polonium (par l'intermédiaire de RaE). Enfin Po, en perdant une particule α, se transforme en plomb, élément final de la désintégration de l'uranium. Les désintégrations dans les séries de l'actinium et du thorium se déroulent d'une façon analogue, les deux séries étant très proches de la série de l'uranium par leurs caractères généraux.

Grâce aux différences entre les propriétés chimiques des termes d'une même série radioactive, ces termes peuvent être séparés les uns des autres. C'est ainsi que si l'on plonge une lame de cuivre métallique dans une solution de mélange de RaD et de RaE, il ne s'y dépose que RaE, alors que RaD reste en solution. De même, un écoulement d'air passant sur une préparation de radium emporte du radon gazeux en le séparant ainsi du radium.

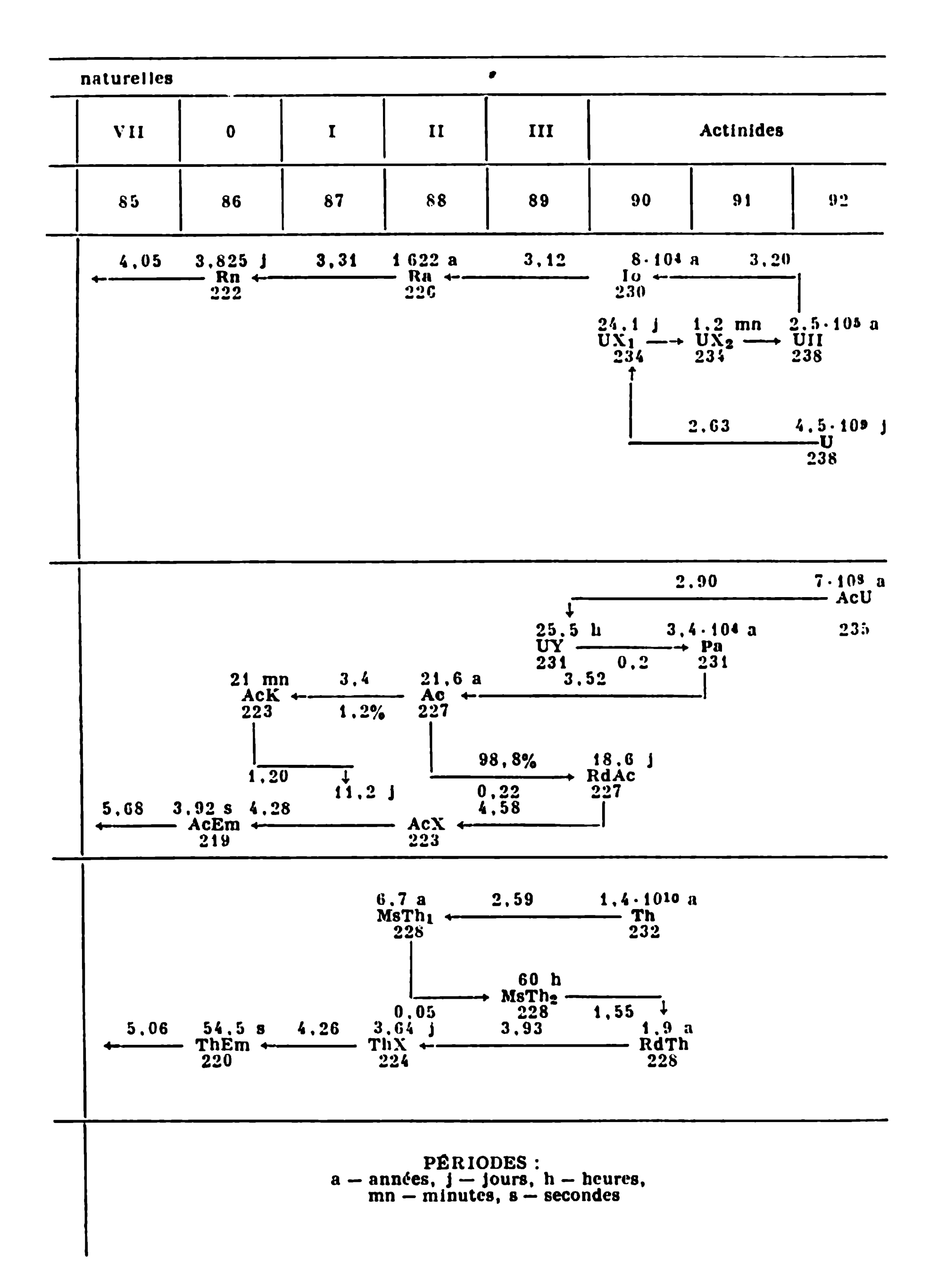
L'étude de la radioactivité de l'air contenant le radon montre qu'à mesure que la proportion de radon diminue (par désintégration), sa désintégration ultérieure ralentit de plus en plus comme le montre la fig. 210. Il a été établi plus tard que la désintégration d'autres corps radioactifs évolue suivant des courbes analogues (seule l'échelle de l'axe des abscisses étant modifiée). Il s'ensuit que tous les phénomènes considérés sont régis par une seule et même loi. Cette *loi de la désintégration radioactive* énonce que le *nombre d'atomes d'un élément radioactif qui se désintègrent par unité de temps est proportionnel au nombre total de ses atomes en présence.*

Séries radioactives

Groupes de système périodique	III	IV	V	VI
Charge positive du noyau	81	82	83	84
Série de l'uranium	26,8 mn RaB 214 — 4,66 — 3,05 mn RaA 218 19,7 mn 99,96% 1,6·10⁻⁴ s RaC — RaC' 1,32 mn 0,65 214 3,15 214 3,87 RaC" 210 0,04% 19,4 a 6,87 RaD 1,80 210 5 j 138 j RaE Po 0,03 210 1,17 210 stable 3,84 Pb 206			
Série de l'actinium	stable 6,39 AcD 1,47 207 4,76 mn 4,99 2,16 mn 0,32% 0,52 s AcC" AcC AcC' 207 99,68% 211 211 36,1 mn AcB 211 1,40 6,47 1,8·10⁻³ s AcA 215			
Série du thorium	1,82 stable 8,53 Pb 208 3,1 mn 4,69 ThC" 208 33,7% 60,5 mn 66,3% 3·10⁻⁷ s ThC ThC' 0,36 212 2,20 212 10,6 h 5,64 0,16 s ThB ThA 212 216			

Parcours, cm ← Expulsion de particule α

Expulsion de particule β → Energie maximale, MeV



naturelles
VII
0
I
II
III
Actinides
85
86
87
88
89
90
91
92
4,05
3,825 j
Rn
222
3,31
1 622 a
Ra
226
3,12
8·10⁴ a
Io
230
3,20
24,1 j
UX1
234
1,2 mn
UX2
234
2,5·10⁵ a
UII
238
2,63
4,5·10⁹ j
U
238
2,90
7·10⁸ a
AcU
235
25,5 h
UY
231
0,2
3,4·10⁴ a
Pa
231
3,52
21 mn
AcK
223
3,4
1,2%
21,6 a
Ac
227
1,20
11,2 j
98,8%
18,6 j
RdAc
227
0,22
4,58
5,68
3,92 s
AcEm
219
4,28
AcX
223
6,7 a
MsTh1
228
2,59
1,4·10¹⁰ a
Th
232
60 h
MsTh2
228
1,55
0,05
3,64 j
ThX
224
3,93
1,9 a
RdTh
228
5,06
54,5 s
ThEm
220
4,26
PÉRIODES :
a — années, j — jours, h — heures,
mn — minutes, s — secondes

La courbe de la fig. 210 montre que la désintégration *complète* du radon et d'autres corps radioactifs ne peut s'achever qu'au bout d'un temps infiniment long. Aussi pour caractériser la stabilité d'un élément radioactif, se sert-on de sa *période* (T), c'est-à-dire du temps au bout duquel la *moitié* des atomes initiaux se désintègre. La période du radon est d'environ 4 jours (plus exactement 3,825 jours). Comme le montre le tableau (pp. 492-493), la valeur de T pour les autres éléments radioactifs varie dans une plage très étendue, allant de plusieurs milliards d'années à quelques fractions de seconde.

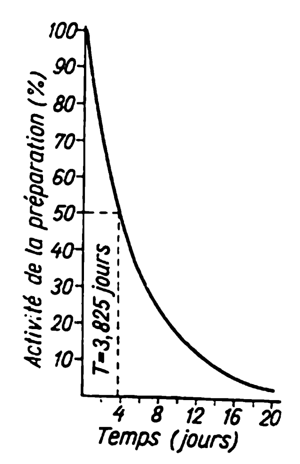


Fig. 210. Courbe de décroissance de l'activité du radon

Il découle de la loi de la désintégration radioactive une conséquence importante sur les rapports quantitatifs entre les différents termes de la série radioactive. Admettons en effet qu'on soit en présence d'une certaine quantité, 1 g par exemple, de radium absolument pur. Au cours de sa désintégration il se forme du radon qui se désintègre à son tour. Etant donné que les vitesses de désintégration aussi bien du radium que du radon dépendent de leurs quantités aux premiers instants tant que la quantité de radon est encore faible, il va s'en former beaucoup plus (aux dépens du radium) qu'il ne s'en désintégrera. Toutefois. à mesure que le radon s'accumulera, sa désintégration commencera à s'accélérer et il s'établira finalement un état d'équilibre quand il se désintégrera autant d'atomes de radon qu'il s'en formera pendant la même période. Or, le nombre d'atomes de radon en formation est égal au nombre d'atomes de radium qui se désintègrent. Il s'ensuit qu'à l'équilibre il se désintègre par unité de temps un nombre égal d'atomes de Ra et de Rn.

Il est évident qu'un raisonnement analogue est applicable à n'importe quel autre couple de termes consécutifs d'une série radioactive donnée (par exemple, RaA et Rn, Ra et Io, etc.). Aussi entre tous ces corps doit-il s'établir en définitive un *équilibre radioactif* caractérisé par le fait qu'à l'équilibre le *nombre d'atomes qui se désintègrent par unité de temps est identique pour tous les termes de la série* (à l'exception du dernier).

Toutefois, la période des éléments radioactifs peut être très différente. Plus la période de l'un de ces éléments est longue, et plus le nombre de ses atomes en présence doit être élevé pour un nombre donné d'atomes qui se désintègrent par unité de temps. Pour cette raison, à l'équilibre il y aura des *proportions différentes* des

termes de la série, ces proportions étant d'autant plus élevées que les valeurs des périodes correspondantes seront grandes. En désignant respectivement le nombre d'atomes qui se trouvent en équilibre par A_1, A_2, etc., on aura:

$$\frac{A_1}{T_1}=\frac{A_2}{T_2}=\frac{A_3}{T_3}=\dots$$

pour toute la série radioactive considérée.

Ces rapports permettent d'effectuer plusieurs calculs importants. Admettons qu'on demande de déterminer la période de l'uranium. En prenant comme second terme de la série le radium, on obtient:

$$\frac{A_{\mathrm{U}}}{T_{\mathrm{U}}}=\frac{A_{\mathrm{Ra}}}{T_{\mathrm{Ra}}} \quad \text{d'où} \quad T_{\mathrm{U}}=\frac{A_{\mathrm{U}}}{A_{\mathrm{Ra}}}\cdot T_{\mathrm{Ra}}$$

Les analyses chimiques des minerais uranifères montrent que la proportion d'uranium qu'ils contiennent en nombre d'atomes (et conformément à l'équilibre radioactif) est toujours supérieure de $2{,}8\cdot10^6$ fois à celle du radium. Il en découle que $T_U=2{,}8\cdot10^6\cdot T_{\mathrm{Ra}}=$ $=2{,}8\cdot10^6\cdot1\,622=4{,}5\cdot10^9$ années. Ainsi, ce nombre, qu'on ne peut évidemment établir par observation directe de la désintégration avec le temps, est facilement déterminé par analyse chimique et simple calcul.

Il découle de ce qui vient d'être exposé que la radioactivité est un phénomène typique pour un nombre assez restreint d'éléments caractérisés par les charges positives maximales des noyaux. Il se pose naturellement la question si d'autres éléments quelconques, *plus légers*, possèdent la même propriété. L'expérience donne à cette question une réponse affirmative: une radioactivité (très faible d'ailleurs) a été détectée dans le samarium, le rhénium, le lutécium, le rubidium et le potassium. Le premier de ces éléments émet des rayons α (en se transformant en Nd), alors que les autres émettent des rayons β (en se transformant respectivement en Os, Hf, Sr et Ca). Il existe également des indications sur la radioactivité du lanthane et du césium.

Les causes qui régissent directement la désintégration radioactive n'ont pas encore été élucidées. Par contre, la cinétique de ce phénomène et les produits qui l'accompagnent ont été étudiés très en détail. On a trouvé que parmi tous les termes des séries radioactives naturelles examinées plus haut, huit seulement occupent des places déterminées dans le système périodique, alors que pour les autres il ne reste plus de cases vides dans le tableau de Mendéléev. Les difficultés qui ont surgi à cette occasion n'ont été levées qu'après l'introduction de la notion des *isotopes*.

§ 2. **Isotopes.** Bien que de nombreux produits de la désintégration radioactive fussent connus peu après la decouverte de la radioactivité, leur appartenance à un groupe déterminé du système périodique des éléments est restée d'abord tout à fait obscure. Cela s'expliquait principalement par le défaut de connaissances sur les propriétés chimiques des termes intermédiaires des séries radioactives.

Ce n'est que vers 1910 que Soddy a établi l'identité des propriétés chimiques du thorium (Th), de l'ionium (Io) et du radiothorium (RdTh) d'une part, du radium (Ra) et du mésothorium ($MsTh_1$) de l'autre, etc. C'est encore à cette époque qu'on a démontré l'identité au point de vue chimique des produits finals de la désintégration des trois séries et du plomb ordinaire. Découverte en 1911-1913, la loi de déplacement a été expérimentalement vérifiée et confirmée par détermination des masses atomiques du plomb d'origine variée. On a trouvé que le plomb tiré des échantillons les plus purs (n'ayant pas contenu de Th) de la pechblende uranifère avait une masse atomique de 206,05, alors que le plomb tiré de la thorite la plus pure (presque exempte de traces de U) avait une masse atomique de 207,9, comme il fallait s'y attendre d'après la loi de déplacement (^{238}U — — $8^4He = {}^{206}Pb$ et $^{232}Th - 6^4He = {}^{208}Pb$). Le plomb de masse atomique 207,19 se trouvait être ainsi un *mélange* de plomb de masses atomiques différentes mais de propriétés chimiques identiques.

Etant donné que depuis 1912 la loi périodique fut assise sur une nouvelle base, la charge positive du noyau, la différence des masses atomiques des produits finals de la désintégration de U et de Th ne pouvait plus servir d'obstacle pour qu'ils occupent une *même case* dans la classification périodique. Ainsi, les atomes de plomb tirés de l'uranium et du thorium et caractérisés par une *même charge nucléaire positive, mais présentant des masses a omiques différentes* étaient donc des *isotopes* (c'est-à-dire des éléments « occupant la même place »).

La notion d'isotopes leva les difficultés de classement des produits de la désintégration radioactive au sein du système périodique. En effet, tous les termes des séries à charge nucléaire positive, par exemple 90 (Io, UX_1, UY, RdAc, RdTh), devaient, indépendamment de leurs masses atomiques, occuper la même case que Th, alors que tous les termes des séries à charge positive du noyau égale à 88 (AcX. $MsTh_1$, ThX) devaient être des isotopes de Ra, etc. Un tel classement fut universellement adopté vers 1915. Toutefois, l'existence des isotopes était considérée à cette époque non comme une règle générale, mais plutôt comme une exception incompréhensible, caractéristique seulement des éléments radioactifs.

Pareille conception prenait racine dans l'idée bien établie sur l'identité *absolue* de tous les atomes d'un même élément. Bien que l'hypothèse de la non-équivalence partielle, possible entre les

atomes ait été suggérée par certains savants (notamment par A. Boutlérov), leurs contemporains n'y voyaient qu'un jeu de l'imagination absolument dénué de fondements et opposé à l'ensemble de l'expérience acquise par les chimistes.

La découverte des isotopes non radioactifs fut le résultat de l'étude détaillée des phénomènes qui se déroulent au cours d'une décharge électrique. Dès 1886 il a été établi que, parallèlement aux rayons cathodiques (III, § 2), il se formait dans un tube à décharge (connu également comme *tube de Crookes*) un certain rayonnement

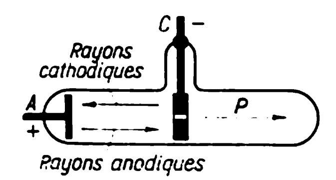


Fig. 211. Schéma d'un tube à décharge

se déplaçant de l'anode vers la cathode. Par utilisation d'une cathode perforée (*C*, fig. 211), on a réussi à faire sortir le pinceau de ces rayons *P* au-delà de la cathode et à étudier leur nature. On a trouvé que ces rayons étaient constitués par un flux d'ions positivement chargés qui se formaient sous l'action des rayons cathodiques à partir des atomes ou des molécules du gaz contenu dans le tube. Pour cette raison, les rayons anodiques reçoivent quelquefois le nom de rayons *positifs*. A l'instar des rayons cathodiques, ils agissent sur la plaque photographique, propriété dont on se sert pour les étudier.

Les rayons anodiques obtenus sous différentes conditions se distinguent les uns des autres par la vitesse des particules, la charge et la masse de ces dernières. La *vitesse* dépend essentiellement de la distance de la cathode à laquelle est intervenue l'ionisation. Elle peut prendre des valeurs extrêmement variées suivant les particules. La *charge* dépend du nombre des électrons expulsés par ionisation. Etant donné que le premier électron se libère d'une particule neutre plus facilement que le second, etc., on rencontre toujours beaucoup plus d'ions à une charge positive que d'ions à deux charges, etc. Enfin, la *masse* d'un tel ion positif est pratiquement égale à la masse de l'atome ou de la molécule du gaz (ou de la vapeur) présent dans le tube.

Sous l'effet des champs électrique et magnétique, les ions qui font partie des rayons anodiques s'écartent de la trajectoire linéaire. Cette déviation est, à champ constant, d'autant plus grande que

la vitesse de l'ion est plus faible et que le *rapport de la charge à la masse* qui caractérise l'ion est plus élevé. Si les deux champs sont disposés d'une façon convenable (perpendiculairement à la direction du rayon), tous les ions animés de vitesses différentes mais caractérisés par un même rapport de la charge à la masse (e/m) forment dans leur ensemble une branche de parabole sur la plaque photographique. En inversant le sens des deux champs, on peut enregistrer la seconde branche de cette même parabole. Les photographies obtenues par ce procédé (J. J. Thomson, 1913) se présentent sous la forme indiquée fig. 212.

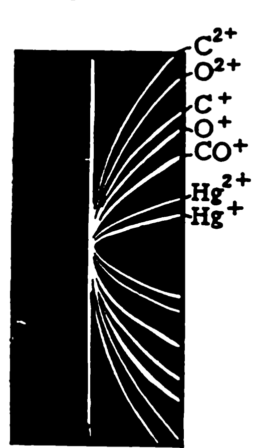
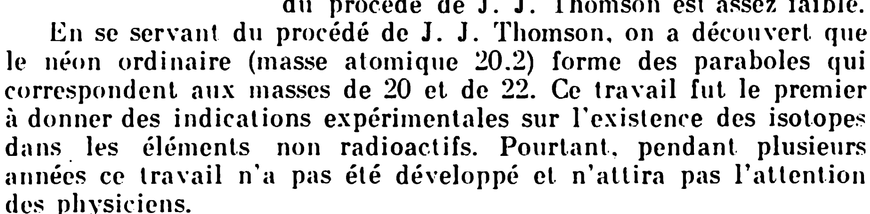


Fig. 212. Paraboles ioniques

En partant des propriétés des paraboles enregistrées et en connaissant les intensités des champs appliqués, on peut calculer le rapport de la charge à la masse pour chaque type d'ions qui se forment dans le tube à décharge. En tenant compte de la nature connue du gaz étudié, cela permet de trouver la masse de *chaque ion*, ce qui serait impossible d'obtenir par les méthodes chimiques ordinaires qui ne fournissent que des valeurs *moyennes*.

Etant donné que dans le tube à décharge on peut étudier des gaz et des vapeurs des compositions les plus variées, l'applicabilité de l'analyse des rayons anodiques est extrêmement vaste. Il faut noter toutefois que la précision du procédé de J. J. Thomson est assez faible.


En se servant du procédé de J. J. Thomson, on a découvert que le néon ordinaire (masse atomique 20.2) forme des paraboles qui correspondent aux masses de 20 et de 22. Ce travail fut le premier à donner des indications expérimentales sur l'existence des isotopes dans les éléments non radioactifs. Pourtant, pendant plusieurs années ce travail n'a pas été développé et n'attira pas l'attention des physiciens.

L'étude détaillée du problème n'est devenue possible qu'après un perfectionnement important apporté au procédé des paraboles. En modifiant la disposition relative des champs électrique et magnétique, on a réussi à s'arranger pour que tous les ions caractérisés par un même rapport de la charge à la masse, *indépendamment de leur vitesse*, viennent frapper la plaque photographique au même endroit (Aston, 1919). En substituant un petit spot à la branche de parabole, on a réussi à augmenter considérablement la sensibilité du procédé. D'autre part, la précision de la mesure des masses de particules différentes à l'aide d'un appareil nouveau (dit *spectrographe de masse*) a atteint 0,1 %.

Les recherches en spectrographie de masse aboutirent à ce résultat important qu'en prenant pour base la masse de l'oxygène ($O = 16$), les masses relatives d'autres atomes, aux erreurs de mesures près, s'exprimaient par des nombres *entiers*. Les valeurs fractionnaires des masses atomiques pratiques, communes à de nombreux éléments, ne provenaient donc que des *mélanges* d'isotopes. L'unique exception à cette règle générale était l'hydrogène pour lequel, en conformité avec les procédés généraux, on avait trouvé une masse atomique égale à 1,008.

A titre d'exemple on a représenté fig. 213 les spectres de masse de l'argon et du krypton. Comme le montre cette figure, l'argon ordinaire s'est trouvé être un mélange de deux isotopes de masses 40 et 36. En connaissant sa masse atomique pratique (39,94), on a pu établir approximativement qu'il contenait 98,5 % d'atomes de ^{40}Ar et 1,5 % de ^{36}Ar. C'est à cette proportion prédominante du premier des isotopes que correspond la tache plus sombre sur la photographie.

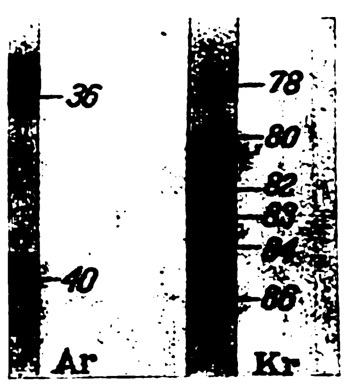


Fig. 213. Spectres de masse de l'argon et du krypton

Le cas du krypton est beaucoup plus compliqué étant donné que celui-ci se compose de 6 isotopes. Les proportions relatives de chacun d'eux dans le mélange peuvent être évaluées en comparant les noircissements des taches correspondantes. Ainsi, la fig. 213 montre que les isotopes de Kr doivent se disposer, d'après leurs proportions au sein du mélange, dans l'ordre des masses: 84, 86, 82, 83, 80, 78. En étudiant méticuleusement de tels enregistrements, on a réussi à calculer avec précision la composition isotopique des éléments. Une partie des données obtenues de cette manière est représentée fig. 214.

Les études au spectrographe de masse ont montré que les éléments étaient constitués dans la plupart des cas par des mélanges de plusieurs isotopes et formaient des « pléiades ». Le nombre maximum d'isotopes, dix, a été jusqu'ici découvert dans la pléiade de l'étain (masse atomique pratique 118,70), le plus léger et le plus lourd de ceux-ci correspondant respectivement aux masses de 112 et de 124. Ainsi, l'étain ordinaire contient à la fois des atomes qui diffèrent entre eux de 12 unités de masse atomique, c'est-à-dire de 10 %. Parmi les autres pléiades il est intéressant de noter le néon pour lequel on a confirmé non seulement l'existence d'atomes de masses 20 et 22, mais encore on a trouvé l'isotope ^{21}Ne (0,3 % du mélange).

Au fur et à mesure que les techniques des recherches progressent, on trouve pour les espèces chimiques des isotopes nouveaux. C'est ainsi qu'on a découvert un troisième isotope pour l'argon, ^{38}Ar (0,06 %). Pour l'uranium, en plus des isotopes connus antérieurement ^{238}U (99,3 %) et ^{235}U (0,7 %), on a trouvé l'isotope ^{234}U (0,006 %). Parallèlement, le nombre d'éléments « purs » ou « uniques » (constitués d'atomes de masse identique) devient de plus

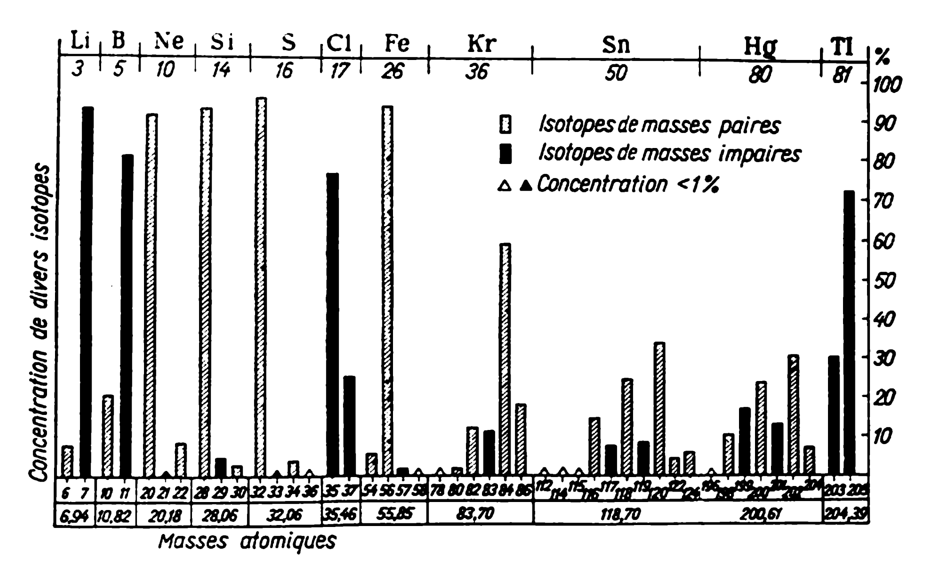


Fig. 214. Composition isotopique de quelques éléments

en plus faible. C'est ainsi qu'on a découvert l'isotope ^{3}He pour l'hélium dont la proportion relative ou « rapport d'abondance » n'est que d'un dix-millième de p. cent.

On a découvert également les isotopes de l'oxygène, de l'azote, du carbone et de l'hydrogène. Les proportions relatives caractéristiques de chacun des isotopes sont confrontées ci-après:

$^{16}O : {}^{18}O : {}^{17}O$	$^{14}N : {}^{15}N$	$^{12}C : {}^{13}C$	$^{1}H : {}^{2}H$
2 700 : 6 : 1	270 : 1	90 : 1	7 000 : 1

L'isotope lourd de l'hydrogène (^{2}H) a été appelé *deutérium* (D). Pour l'isotope léger (^{1}H) on a proposé le nom de *protium*, d'ailleurs assez rarement employé.

En confrontant les données sur les isotopes, on se rend immédiatement compte d'une différence marquée entre les éléments à valeurs impaires et paires de la charge positive du noyau. On n'a pas encore

réussi à mettre en évidence les causes de ce phénomène, mais on est obligé de considérer séparément les éléments « impairs » et les éléments « pairs ».

Parmi les éléments « impairs » un grand nombre (F, Na, Al, P, etc.) appartiennent aux éléments « purs » ou « uniques », et les autres ne se composent principalement que *de deux isotopes.* Ceux-ci ont des masses atomiques *impaires* (exception faite pour ^{2}H, ^{6}Li, ^{10}B, ^{14}N).

Tous les éléments « pairs » forment des pléiades à l'exception de Be et de Th. En général, chacun renferme *plus de deux* (cinq en moyenne) isotopes. Parmi ces derniers ce sont les isotopes de masses atomiques *paires* qui prédominent. Les données de la fig. 214 peuvent servir d'illustration à ce qui vient d'être exposé.

Ayant les mêmes charges nucléaires et la même structure des couches électroniques, les isotopes présentent des propriétés *chimiques* à un tel point similaires que dans la plupart des cas on peut les considérer comme pratiquement identiques. Pour cette raison, la séparation des isotopes se fonde généralement sur les différences de celles de leurs *propriétés physiques* qui dépendent directement de la *masse* des atomes (vitesse de diffusion, etc.). Une telle séparation s'opère de la façon la plus poussée dans le spectrographe de masse, où l'on ne réussit à séparer qu'une quantité totale infime de la matière (de l'ordre de dix-millionièmes de gramme par heure).

Les isotopes ^{1}H et ^{2}H ont des particularités importantes: la différence des masses de leurs noyaux est relativement si élevée qu'elle influe nettement sur leurs propriétés chimiques.

Comme le montre l'expérience, le courant électrique décompose en hydrogène et en oxygène de préférence les molécules $^{1}H_2O$ ($M = 18$), et non $^{2}H_2O$ ($M = 20$). En soumettant à une électrolyse suffisamment prolongée l'eau ordinaire et en rectifiant le résidu, on peut obtenir l'*eau lourde* à l'état pratiquement pur.

Par ses propriétés, l'eau lourde (D_2O) se distingue notablement de l'eau ordinaire. Elle est caractérisée par son point de congélation de +3,8°, par son point d'ébullition de +101,4° et par sa densité relative de 1,1059 à 20°. La solubilité des sels dans l'eau lourde est plus faible que dans l'eau ordinaire. L'eau lourde ne soutient pas les phénomènes vitaux (animaux et végétaux). En partant de l'eau lourde, on peut obtenir d'autres dérivés du deutérium.

Parmi les réactions de l'eau lourde, la plus simple est l'échange ionique d'après le schéma

$$H_2O + D_2O \rightleftarrows 2HDO$$

L'équilibre de cette réaction est déplacé à droite ($K = 3{,}3$).

Dans la molécule HDO, l'ion D^+ est lié à l'oxygène plus solidement que l'ion H^+, ce qui explique l'accumulation du deutérium dans l'eau ordi-

naire lors de l'électrolyse. Cette opération consomme de très grandes quantités d'énergie: la production de 1 kg de D_2O exige plus de 60 000 kWh, c'est-à-dire trois fois plus que l'élaboration d'une tonne d'aluminium.

L'interaction de l'eau lourde avec les acides et les bases s'accompagne de la substitution partielle du deutérium à l'hydrogène, l'équilibre s'établissant plus ou moins vite. Les mêmes phénomènes ont lieu pour les sels d'ammonium et l'ammoniac (notamment l'ammoniac complexé). Au contact des combinaisons organiques avec l'eau lourde, les atomes de deutérium ne se substituent (jusqu'à l'équilibre) qu'à ceux des atomes d'hydrogène qui sont directement liés aux atomes d'oxygène ou d'azote entrant dans la constitution de la molécule. Par contre, les atomes d'hydrogène liés aux atomes de carbone ne participent pas aux réactions d'échange.

Outre l'hydrogène lourd on peut utiliser les isotopes d'autres éléments comme « traceurs » ou « atomes marqués » pour la résolution de différents problèmes chimiques. Un certain nombre de recherches intéressantes ont été effectuées au moyen de ^{18}O. C'est ainsi que la réaction d'estérification (X, § 2) peut se dérouler avec formation d'eau suivant deux schémas: a) aux dépens de l'hydrogène de l'acide et de l'hydroxyle de l'alcool; b) aux dépens de l'hydroxyle de l'acide et de l'hydrogène de l'alcool. Si le premier schéma est juste, la saponification de l'ester doit faire entrer l'oxygène de l'eau dans la composition de l'alcool qui se forme, tandis que si c'est le second qui est correct, cet oxygène doit faire partie de l'acide. En saponifiant par l'eau enrichie en molécules de $H_2{}^{18}O$, on a établi que c'est le deuxième schéma qui est correct.

Le fait que la plupart des éléments constituent en réalité des *pléiades* (mélanges d'isotopes) oblige de considérer les masses atomiques usuelles de la plupart des éléments comme des valeurs *moyennes* qui ne correspondent pas (comme telles) à une espèce d'atomes déterminée. L'expérience montre toutefois que les différents isotopes entrent dans la composition d'un élément donné dans des proportions (ou, plus exactement, dans des rapports d'abondance) pratiquement *identiques* (abstraction faite de quelques exceptions liées à des phénomènes radioactifs). Pour cette raison, les masses atomiques usuelles restent constantes et gardent toute leur signification pour les calculs *pratiques* de chimie.

La découverte des isotopes obligea de préciser la notion même d'« élément chimique » (I, § 3). En effet, on pourrait considérer les six isotopes du krypton soit comme six éléments différents, soit comme six variétés d'une même substance chimique. Etant donné que les propriétés chimiques des atomes sont déterminées non par leurs masses, mais par leur *charge nucléaire*, c'est la seconde interprétation qui est la plus rationnelle. En étendant la notion d'atomes à des ions élémentaires correspondants, on pourra définir l'*élément chimique* comme une *espèce d'atomes caractérisée par une valeur déterminée de la charge positive du noyau*.

Etant donné l'extension extrême des isotopes parmi les éléments, il est naturel de s'attendre à ce qu'il puisse exister des atomes de *charges nucléaires différentes mais de masses identiques*. De tels *isobares* (« possédant la même masse ») sont effectivement connus.

On classe parmi eux ^{40}Ar, ^{40}K et ^{40}Ca, ^{54}Cr et ^{54}Fe, ^{70}Zn et ^{70}Ge, etc. Dans certains cas deux éléments fournissent deux, trois et même quatre paires d'isobares. C'est ainsi qu'on connaît les atomes de masses 124, 126, 128 et 130 aussi bien pour Te que pour Xe. L'existence des isobares prouve manifestement que la masse de l'atome par elle-même n'est pas un facteur qui détermine ses propriétés chimiques.

§ 3. Constitution des noyaux atomiques. Chaque noyau atomique est caractérisé par deux grandeurs fondamentales: sa charge et sa masse. Comme les unités structurales de l'atome le plus simple. celui de l'hydrogène, sont le proton et l'électron. il était tout naturel d'admettre que ces particules constituent également les noyaux atomiques des éléments plus lourds. A ce point de vue la masse caractérisant le noyau ne pouvait être « édifiée » par lui qu'aux dépens des protons qui le constituent et ont une masse à peu près égale à l'unité des masses atomiques (celle d'un électron n'étant égale qu'à 0,00055 de cette unité). Il en découlait que le nombre de protons contenus dans le noyau de l'élément considéré doit être égal à sa masse atomique (A). Pourtant, une telle réunion de protons devrait conférer au noyau une charge positive (Z) égale numériquement à sa masse atomique. En réalité, les charges positives des noyaux atomiques sont beaucoup moins élevées. Une partie des protons devraient donc être neutralisés par les électrons se trouvant au sein du noyau. Le nombre de ces électrons nucléaires (E) était défini par la différence entre la masse atomique et la charge positive du noyau et l'on avait: $E = A - Z$. Cette interprétation *à base des électrons et des protons* de la structure des noyaux atomiques fut admise jusqu'en 1932, année de la découverte de nouvelles particules élémentaires qui permit d'aborder le problème considéré au point de vue tout à fait différent.

Dès 1930, on a trouvé qu'en bombardant le béryllium par des particules α, on provoque un rayonnement capable de traverser facilement une couche de plomb de plusieurs centimètres d'épaisseur. On a pensé qu'il était constitué de rayons γ très durs. Toutefois, on a prouvé plus tard (Chadwick, 1932) qu'en réalité le « rayonnement de béryllium » était un *flux de particules de masse approximativement égale à l'unité de charge nulle.* Ces particules s'appellent *neutrons.*

Dénué de toute charge électrique, le neutron n'est pas dévié de sa course rectiligne par les noyaux des atomes qu'il rencontre (si toutefois il ne vient pas en collision avec ceux-ci). Il traverse librement leurs couches électroniques. Ces phénomènes expliquent pourquoi les neutrons sont très faiblement freinés par les différents corps.

Quant à la nature du neutron, on a considéré celui-ci comme un produit de l'union intime entre un proton et un électron, c'est-à-dire comme une particule complexe constituée de deux particules plus simples. Bientôt on en donna une autre interprétation.

Dans les recherches utilisant la chambre de Wilson, on a remarqué que des traces de certaines particules y faisaient leur apparition même dans les cas où aucun rayonnement extérieur n'y est introduit intentionnellement. Ces traces spontanées prennent naissance au sein de la matière de la chambre et sont dirigées de haut en bas. En utilisant la photographie automatique, on a réussi à enregistrer plus de 500 traces de ce genre (Blackett et Occhialini, 1933).

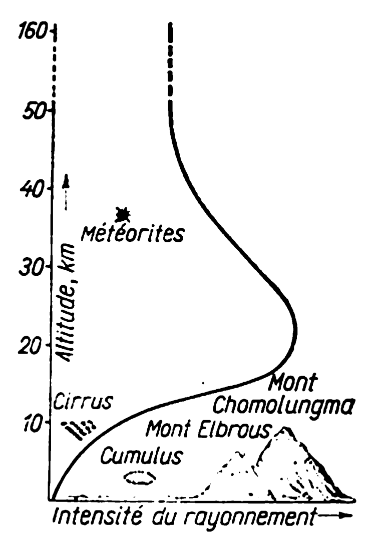


Fig. 215. Courbe de variations de l'intensité des rayons cosmiques

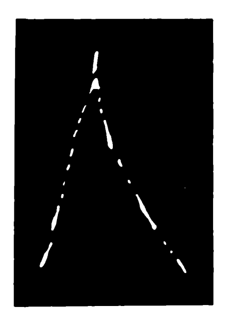


Fig. 216. Trace d'un couple: électron-positon

Ces traces sont dues aux *rayons cosmiques* qui parviennent sur Terre en venant de l'espace. Les résultats de l'étude des rayons cosmiques ont montré que leur intensité varie en altitude suivant la courbe représentée fig. 215.

On ne connaît jusqu'ici rien de précis sur l'origine des rayons cosmiques. Leur composition n'est pas homogène, et ils portent d'immenses réserves d'énergie. Cela explique pourquoi ces rayons sont très faiblement retenus par les différents corps. L'expérience directe montre en effet qu'une couche d'eau de 1 km d'épaisseur est loin de les absorber complètement.

Ce sont donc les rayons cosmiques qui sont à l'origine des traces observées parfois dans la chambre de Wilson. En soumettant cette chambre à l'action d'un champ magnétique, Blackett et Occhialini ont trouvé sur certaines photographies des traces qui bifurquaient

en deux branches de genre et de longueur analogues, mais déviées en sens opposés (fig. 216). Puisque l'une des branches appartenait à un électron, l'autre devait correspondre à une *particule de même masse qu'un électron mais de charge opposée.* Ce fait a confirmé l'hypothèse (Anderson, 1932) de l'existence de positons.

La durée de vie moyenne d'un positon (dans l'air) est de l'ordre du millionième de seconde. Cette durée est suffisante pour faire apparaître une trace dans la chambre de Wilson, mais elle est assez petite pour expliquer *pourquoi* le positon n'a pas été détecté par d'autres procédés. Etant donné que la combinaison d'un positon avec un neutron doit fournir un proton, ce dernier pourrait être considéré comme une particule complexe constituée de deux particules plus simples.

Les rayons cosmiques *primaires* sont essentiellement constitués de protons (et en partie de noyaux de l'hélium et des atomes plus lourds). En pénétrant dans l'atmosphère, ces rayons dès l'altitude de 50 km commencent à réagir avec les noyaux des atomes qu'ils rencontrent, ce qui conduit à la formation de *mésons* (ou *mésotrons*). Ces derniers sont des particules « mi-lourdes » dont les masses (en unités de masses atomiques) sont égales à 0,55 (k), 0,53 (τ), 0,15 (π) ou 0,11 (μ). Ils portent une charge négative ou positive. Ces particules sont très instables et se désintègrent rapidement avec formation d'électrons ou de positons.

Presque tous les rayons cosmiques primaires dissipent entièrement leur énergie dans la couche de l'atmosphère comprise entre 50 et 20 km d'altitude. Cette énergie est transmise au rayonnement cosmique *secondaire* dont ils sont les générateurs. Le rayonnement secondaire se compose essentiellement de mésons, d'électrons, de positons et de rayons γ. Comme on le voit sur la fig. 215, le pouvoir ionisant total du rayonnement cosmique atteint son maximum à l'altitude de 22 km, et à mesure que l'altitude décroît, il s'atténue rapidement. La surface du globe au niveau de la mer reçoit une à deux particules du rayonnement cosmique par minute et par centimètre carré.

La trace bifurquée (fig. 216) est due à la « genèse » simultanée d'un électron et d'un positon d'après le schéma

$$\gamma = \text{électron} + \text{positon}$$

Ce phénomène peut être réalisé par passage d'un photon d'énergie supérieure à 1,02 MeV au voisinage du noyau d'un atome quelconque. L'énergie excédentaire du photon (au-dessus de 1,02 MeV) se transforme dans ce cas en énergie cinétique du noyau et des particules nouvellement nées. Par contre, l'interaction d'un positon avec un électron entraîne leur transformation en deux photons dirigés en sens contraires, l'énergie de chacun étant égale à 0,51 MeV (plus la moitié de l'énergie cinétique totale des deux particules). C'est sur ce phénomène que prend fin la brève existence terrestre d'un positon.

A la suite des découvertes qui viennent d'être considérées, le nombre d'unités structurales simples est devenu égal à *quatre*: l'*électron*, le *proton*, le *neutron* et le *positon*. Parmi les structures plus complexes ce sont les noyaux de l'hélium, les *hélions* (particules α), et les noyaux du deutérium, les deutons, qui offrent le

plus d'intérêt en chimie nucléaire. Ces particules sont caractérisées par les données suivantes:

Nom	électron	proton	neutron	positon	hélion	deuton
Désignation . . .	β	*p*	*n*	e^+	α	*d*
Charge	1−	1+	0	1+	2+	1+
Masse	0,00055	1,00757	1,00893	0,00055	4,00280	2,01416

Les masses sont exprimées en unités dites atomiques dont chacune constitue un douzième de la masse de l'atome ^{12}C (et est égale à $1{,}66 \cdot 10^{-24}$ g).

Aux particules énumérées plus haut il faut ajouter encore une dont l'existence n'a pas été prouvée jusqu'ici par l'expérience directe, et qui est néanmoins incontestable. Cette particule, le *neutrino* (ν), est caractérisée par une charge nulle et par une masse infime.

La nécessité de l'existence du neutrino découle des considérations théoriques. C'est ainsi que l'énergie de la désintégration avec émission β d'un élément radioactif quelconque doit être constante, alors qu'en réalité les électrons sont expulsés à des vitesses et, par conséquent, avec des énergies très différentes (fig. 209). Cette contradiction est levée si l'on admet que l'atome éjecte simultanément un neutrino dont l'énergie est définie par la différence entre l'énergie maximale et celle qui caractérise l'électron donné.

Par l'absence de charge et par la valeur infime de leur masse, les neutrinos sont analogues aux photons. Toutefois, le pouvoir pénétrant de ces particules est très différent: si les photons sont plus ou moins facilement absorbés par de nombreux corps (c'est-à-dire leur transmettent leur énergie), pour les neutrinos tous les corps sont pratiquement transparents. Cela explique pourquoi les neutrinos ne se prêtent pas à l'observation directe. Pourtant, la réalité de leur existence est confirmée par certains effets nucléaires.

Définie par la charge positive (*Z*) et par la masse atomique (*A*), la constitution des noyaux peut donc être exprimée non pas en fonction de quatre mais seulement de *deux* particules « simples » considérées plus haut. *Grosso modo*, ce problème se ramène à trois schémas confrontés ci-après:

I	II	III
Protons (*A*)	*Protons* (*Z*)	*Neutrons* (*A*)
et électrons (*A*—*Z*)	*et neutrons* (*A*—*Z*)	*et positons* (*Z*)

C'est le *second* schéma qui a été universellement adopté. On suppose que le *noyau atomique se compose de Z protons et de* (*A* — *Z*) *neutrons* (D. Ivanenko, 1932). Plusieurs considérations théoriques qui n'admettent pas l'existence de particules chargées à faible masse au sein d'un noyau contredisent les autres schémas.

La théorie de la constitution du noyau qui s'appuie sur l'existence des protons et des neutrons considère comme élémentaires les deux

particules. On admet d'ailleurs la possibilité de transformations mutuelles de ces particules:

$$\text{neutron} \rightleftarrows \text{proton} + \text{électron}$$

$$\text{proton} \rightleftarrows \text{neutron} + \text{positon}$$

Ces transformations s'opèrent avec la participation de neutrinos.

En partant du point de vue mentionné, un électron ou un positon ne préexiste pas dans une particule lourde, il « naît » au cours de sa transformation (tout comme un photon lors du passage d'un atome excité à son état normal). Pareille « naissance » d'un électron a lieu notamment dans la désintégration radioactive avec émission de particules β.

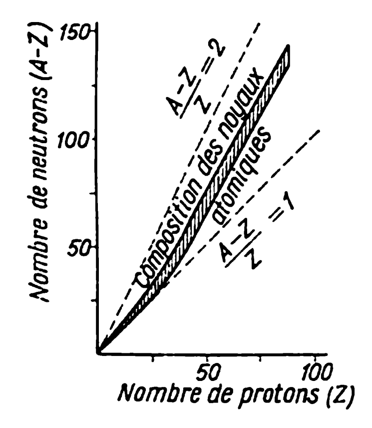


Fig. 217. Composition des noyaux atomiques (schéma)

Les particules (neutrons et protons) qui constituent les noyaux atomiques sont souvent appelées *nucléons*. La constitution des noyaux atomiques de quelques éléments est schématiquement représentée fig. 217, sous forme d'une bande hachurée. On voit que le rapport entre le nombre de neutrons ($A - Z$) et celui de protons (Z) augmente à mesure que s'accroît le numéro ou nombre atomique (Z). En d'autres mots, les noyaux des atomes lourds sont relativement plus riches en neutrons. Le fait que la constitution des noyaux est figurée non pas par une ligne mais par une bande est dû à l'existence de l'isotopie.

Jusqu'ici on ne sait rien de défini sur la disposition relative des constituants du noyau. La création d'une théorie quelconque se heurte à des difficultés dues à l'extrême densité du noyau. C'est ainsi que le rayon du noyau de l'uranium ne dépasse pas $1 \cdot 10^{-12}$ cm, c'est-à-dire qu'il est 5 000 fois plus petit que le rayon atomique de l'hydrogène. Or, dans le volume infime de ce noyau doivent prendre place 92 protons et 146 neutrons.

Malgré l'accumulation de particules chargées d'électricité de même signe (protons) dans le noyau atomique, ce dernier, loin de se désintégrer spontanément, forme un ensemble extrêmement stable. Il est évident qu'une telle stabilité ne peut être assurée que par la naissance de forces d'attraction entre les constituants des noyaux atomiques gigantesques. On n'a pas réussi à éclaircir jusqu'à présent la nature de ces forces.

Les rayons (r) des différents noyaux atomiques peuvent être exprimés approximativement par la formule $r = 1{,}5A^{1/3} \cdot 10^{-13}$ cm. Il découle de là que le volume du noyau est directement proportionnel à sa masse (A) et que la densité de tous les noyaux est presque identique. Elle est exprimée par un nombre énorme, de l'ordre de 10^{14} g/cm^3, ce qui signifie que 1 cm^3 de matière nucléaire devrait avoir une masse d'environ 100 millions de tonnes.

A l'état normal du noyau atomique ses nucléons occupent les niveaux énergétiques les plus bas possibles. La saturation successive de ces derniers aboutit probablement à une structure stratifiée des noyaux lourds, analogue jusqu'à une certaine mesure à la constitution des couches électroniques des atomes.

Les *forces nucléaires* se distinguent essentiellement par leur valeur très élevée et par leur rayon d'action extrêmement petit. Ce dernier n'est que de $2 \cdot 10^{-13}$ cm environ, c'est-à-dire qu'un nucléon n'est capable de réagir qu'avec ses voisins *immédiats*.

On estime que les forces d'attraction agissant entre un neutron et un proton sont dues à l'échange de mésons π suivant les schémas:

$$n+p \rightleftarrows p+\pi^-+p \rightleftarrows p+n$$

$$p+n \rightleftarrows n+\pi^++n \rightleftarrows n+p$$

Cette théorie due à Yukawa (1935) a été élaborée avant la découverte des mésons π et a correctement prévu les propriétés de ces derniers. Elle n'est pas en mesure d'expliquer les forces d'attraction entre les nucléons du même type. Toutefois, ces forces peuvent être interprétées en partant de l'existence du méson π neutre dit *neutretto* dont l'existence a été récemment prouvée.

A l'opposé des forces d'attraction, la répulsion électrostatique mutuelle agit entre toutes les charges positives du noyau. Pour cette raison, cette répulsion s'intensifie rapidement à mesure que la charge nucléaire totale augmente. Une certaine « dilution » des noyaux fortement chargés par les neutrons contribue à augmenter leur stabilité, car elle affaiblit la répulsion électrostatique. C'est ce fait qui influe sur la variation de la constitution nucléaire (fig. 217).

L'existence au sein du noyau de puissantes forces d'attraction est directement confirmée par les considérations ci-après qui reposent sur les valeurs exactes des masses atomiques. Les perfectionnements des techniques de la spectrographie de masse ont permis d'établir que les masses des différents isotopes *s'écartent* des nombres entiers. Bien que ces écarts soient inférieurs à 0,1 % de la valeur du *nombre de masse* (somme du nombre de protons et du nombre de neutrons qui est un nombre entier), ils ont tout de même

lieu, comme on le voit d'après les exemples suivants:

Atome	^{4}He	^{35}Cl	^{37}Cl	^{120}Sn	^{200}Hg	^{16}O
Masse atomique exacte	4,00390	34,9787	36,9775	119,912	200,016	16

Pour trouver les masses des noyaux atomiques, il est indispensable de soustraire de ces valeurs les masses des électrons périphériques. C'est ainsi que pour le noyau de l'hélium (particule α) on obtient: $4{,}00390 - 2 \cdot 0{,}00055 = 4{,}00280$.

En se fondant sur les notions de la synthèse des noyaux à partir des particules élémentaires, on peut considérer la formation du noyau de l'hélium comme se déroulant d'après le schéma

$$2p + 2n = \alpha$$

Toutefois, dans ce cas, on obtient un écart entre les valeurs des masses. D'après le schéma de formation, il faut s'attendre à ce que la masse d'une particule soit égale à $2 \cdot 1{,}000757 + 2 \cdot 1{,}00893 = 4{,}03300$, alors qu'en réalité elle est égale à 4,00280. La différence n'est que de 0,03020. Toutefois, son existence demande à être expliquée.

Cette explication a été esquissée pour la première fois par Mendéléev: « Il n'y a aucune raison de penser que *n* parties pondérales d'un élément ou *n* de ses atomes, après avoir donné un atome d'un autre corps, fournissent encore *n* parties pondérales, c'est-à-dire qu'un atome du second élément pèse exactement *n* fois plus que l'atome du premier. Je ne considère la loi de la conservation des poids que comme un cas particulier de la loi de la conservation des forces ou des mouvements. Tout dépend, bien entendu, d'un mode particulier de mouvement de la matière, et il n'y a aucune raison de nier la possibilité de transformation de ce mouvement en énergie chimique ou quelque autre genre de mouvement. »

La relation quantitative entre la masse et l'énergie a été découverte beaucoup plus tard (Einstein, 1905). Si on exprime la masse (m) en grammes et l'énergie (E) en ergs, l'équation reliant la masse à l'énergie aura la forme $E = mc^2$, c étant la vitesse de la lumière ($3 \cdot 10^{10}$ cm/s).

D'après cette équation, à chaque variation d'énergie correspond une variation de masse et inversement. C'est pour cette raison que la masse d'un corps en mouvement est supérieure à celle d'un corps au repos, et que la masse d'un corps chaud est plus élevée que celle d'un corps froid, etc. Toutefois, étant donné la valeur numérique énorme du coefficient c^2, pareilles variations de masse lors de tous les phénomènes ordinaires restent infimes et sont donc imperceptibles.

La relation entre la masse d'une particule (m) et sa vitesse (v) est représentée fig. 218 (qui montre qu'une augmentation notable de la masse n'inter-

vient qu'à des vitesses très élevées). Même à la vitesse de 100 000 km/s l'accroissement n'est que de 12 % et la masse ne devient double qu'à 260 000 km/s. Par contre, à des vitesses encore plus élevées, la masse augmente très rapidement en s'approchant de l'infini pour une vitesse égale à celle de la lumière dans le vide ($3 \cdot 10^{10}$ cm/s). Il découle de là que la vitesse de la lumière ne peut être atteinte par aucune particule ayant une masse au repos (m_0) non nulle.

Par état de repos d'une particule il faut entendre l'absence de son déplacement mécanique. « Tout repos, tout équilibre ne sont que relatifs, ils n'ont de sens que relativement à une forme déterminée de mouvement.» (Engels).

Il découle de ce qui vient d'être exposé que la loi de la conservation des masses dans les réactions chimiques (I, § 2) n'est pas rigoureusement exacte. Comme presque toutes ces réactions s'accompagnent d'un dégagement ou d'une absorption d'énergie, la masse des corps réagissants doit varier aussi. Toutefois, un effet énergétique de 1 kcal correspond à une variation de masse seulement de $5 \cdot 10^{-11}$ g. Le calcul montre que la réaction qui consomme le plus d'énergie par gramme de corps réagissants (parmi tous les processus usuels) est la dissociation thermique de la molécule d'hydrogène. L'énergie absorbée par cette réaction est d'environ 50 kcal par gramme. Etant donné que cette valeur est de loin inférieure aux limites de précision des pesées courantes, la loi de la conservation des masses garde toute son importance pour la pratique chimique.

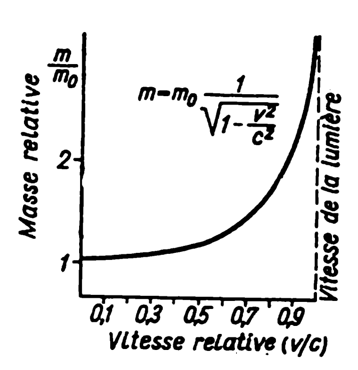


Fig. 218. Relation entre la masse d'une particule et sa vitesse

Il en va autrement pour les transformations nucléaires. Ainsi qu'on l'a montré plus haut, la formation du noyau d'hélium à partir des particules élémentaires s'accompagne d'une diminution notable de masse (*défaut de masse*). Cela signifie que le *phénomène considéré doit s'accompagner d'un effet énergétique énorme*. Comme l'unité de masse atomique correspond à une énergie de 931 MeV, l'équation de formation d'un noyau d'hélium prend la forme:

$$2p + 2n = \alpha + 931 \cdot 0{,}03020 = \alpha + 28 \text{ MeV}$$

En faisant le calcul pour 4 grammes de noyaux d'hélium, on obtient 646 000 000 de kcal. Pour obtenir la même quantité d'énergie en brûlant du charbon, il en faudrait 80 tonnes environ. Cette comparaison montre que les effets énergétiques des phénomènes nucléaires sont incomparablement plus élevés que ceux des réactions chimiques ordinaires.

Si on divise l'énergie totale de formation d'un noyau à partir des particules élémentaires (c'est-à-dire le *coefficient de tassement* *) par sa masse, le quotient de cette division sera l'« énergie nucléaire de liaison ». Il servira de caractéristique relative de la *stabilité*

* « Packing Fraction », terme d'Aston. (*N.d.T.*)

des noyaux correspondants. Pour les atomes légers, cette énergie varie irrégulièrement (fig. 219). Pour les éléments de la 4e et de la 5e période elle augmente d'une façon assez régulière jusqu'à un maximum en palier (d'environ 8,6 MeV). Ensuite, l'énergie de

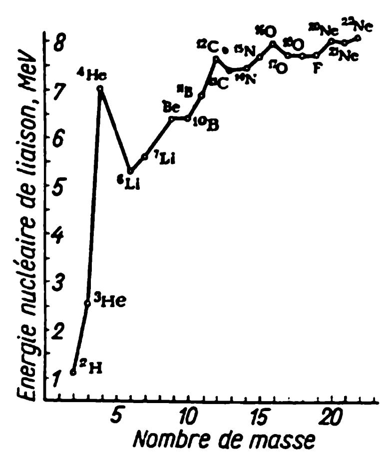


Fig. 219. Energie de liaison dans les atomes légers

liaison commence à baisser graduellement et atteint environ 7 MeV dans la septième période. Pareille baisse de la stabilité des noyaux s'accorde bien avec la radioactivité manifestée par les éléments les plus lourds.

§ 4. **Transmutation des éléments.** La première *transmutation artificielle* des éléments a été réalisée en 1919 par Rutherford au moyen des rayons α émis par des corps radioactifs. On savait à l'époque que dans leurs chocs avec les molécules d'hydrogène, les particules α en expulsent parfois des protons à des vitesses et parcours beaucoup plus considérables que les particules α initiales. Ce phénomène peut être étudié en utilisant l'appareil de Rutherford (fig. 220).

L'installation comprend une caisse étanche en laiton logeant une préparation radioactive posée sur une lame (A). Dans la paroi latérale de la caisse est ménagé un petit trou (B) fermé par une lame métallique très mince. On dispose au voisinage de cette lame un écran en sulfure de zinc (C) sur lequel on observe les scintillations au moyen du microscope (M). Les robinets (D) servent à introduire le gaz à étudier dans l'appareil et à y créer une dépression (pour augmenter les parcours des particules).

En variant la distance entre A et B ou en introduisant des lamelles de mica dans l'interstice entre B et C, on peut régler la réten-

tion des particules sur leur trajet jusqu'à l'écran et, de ce fait, séparer les plus rapides des plus lentes. De cette manière, en travaillant avec l'hydrogène, on a établi que même dans le cas où toutes les particules α sont absorbées, il apparaît parfois sur l'écran de faibles scintillations dues à l'impact des protons. Le parcours des protons (calculé pour les trajets dans l'air) peut atteindre 28 cm.

Il est évident que l'expulsion des protons à partir des molécules d'hydrogène n'est pas encore la *transmutation* des éléments. Toutefois, en substituant par l'azote l'hydrogène dans l'appareil, Rutherford a observé des scintillations dues aux impacts des protons rapides contre l'écran. Le parcours maximum de ces derniers atteignait

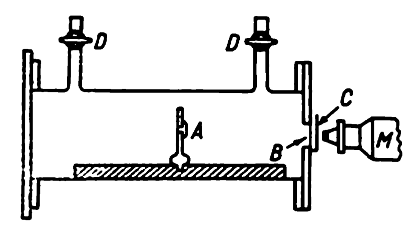


Fig. 220. Appareil de Rutherford (vue schématique)

40 cm, c'est-à-dire différait de celui de l'hydrogène. L'étude ultérieure a montré en outre que l'émission des protons intervenait dans toutes les directions et en quantités à peu près égales. Tout cela indiquait que les protons provenaient des noyaux mêmes de l'azote sous l'effet des particules α qui frappaient ces noyaux. Cette explication s'accordait bien avec la rareté relative des scintillations protoniques sur l'écran.

Le calcul de ces scintillations a montré que sur 50 000 particules α on compte un seul proton expulsé.

L'utilisation de la chambre de Wilson pour l'enregistrement photographique des traces de chocs des particules α avec les noyaux a permis de mieux comprendre les phénomènes qui interviennent dans ce cas. On a trouvé que la trace d'une particule α bifurquait après le choc en deux branches (fig. 221). Cela montre que la particule α qui désintègre un noyau *est captée* par celui-ci, mais ne rebondit pas, sinon on devrait observer trois branches (correspondant respectivement au proton expulsé, au résidu du noyau et à la particule α elle-même).

On arrive aux mêmes résultats en considérant le rapport des parcours du proton et du résidu nucléaire qui doit être d'autant plus élevé que ce résidu est plus lourd. Les mesures précises des deux branches enregistrées sur les photographies de ce genre indi-

quent nettement que la masse du résidu nucléaire de l'azote doit être égale à 17 et non à 13. Il s'ensuit que tout le phénomène est une *réaction nucléaire de substitution.*

Etant donné qu'en passant des atomes initiaux aux atomes finals, il doit y avoir conservation non seulement de la somme des nombres de masse mais encore de la somme des numéros atomiques

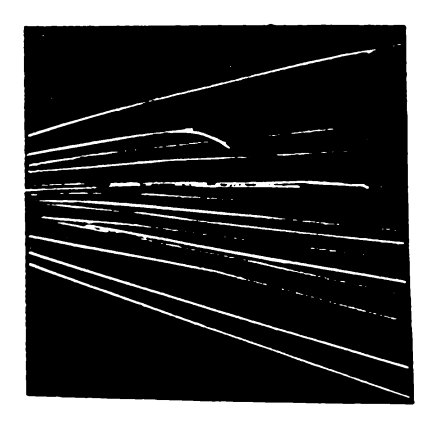


Fig. 221. Collision d'une particule α avec un noyau de l'azote

(c'est-à-dire des charges nucléaires), cette réaction ne peut intervenir qu'avec formation d'un isotope de l'oxygène:

$$^{4}_{2}He + ^{14}_{7}N = ^{1}_{1}H + ^{17}_{8}O$$

Le calcul basé sur les parcours montre que l'énergie cinétique totale des produits qui se forment à partir du noyau de l'azote est *inférieure* à celle de la particule α venue frapper le noyau.

En conformité avec l'équation d'Einstein, la chaleur mise en jeu dans une réaction nucléaire dépend de la différence des masses de produits initiaux et finals. Dans le cas considéré nous avons: $14{,}00751 + 4{,}00390 = 18{,}01141$ et $17{,}00450 + 1{,}00812 = 18{,}01262$, c'est-à-dire que les produits finals sont plus lourds que les produits initiaux. Cela signifie que la transmutation des éléments s'accompagne ici d'une *absorption d'énergie* (1,1 MeV). Par contre, le phénomène analogue se déroulant suivant le schéma

$$^{4}He + ^{27}Al = ^{1}H + ^{30}Si$$

intervient avec *dégagement d'énergie* (2,3 MeV). En outre, la transmutation de Al a lieu plus rarement encore que celle de l'azote: sur 125 000 particules α une seule en moyenne.

Les quantités transmutées des éléments sont dans les deux cas infimes. Cela vient dans une large mesure du fait que le bombardement par les particules α d'origine radioactive ne se prête pratiquement pas à une régulation quelconque. D'un côté, il est impossible de faire varier d'une façon tant soit peu large le nombre et la puissance de chacun des « projectiles », de l'autre côté, l'orientation de leur trajectoire reste incontrôlable. Il s'ensuit que le nombre d'impacts est insignifiant par comparaison avec le nombre

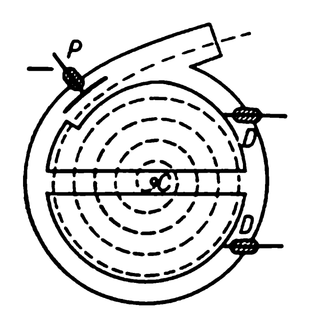


Fig. 222. Principe du fonctionnement d'un cyclotron

de « tirs » effectués, et la transmutation nucléaire n'est réalisée que par une seule particule α sur plusieurs dizaines ou centaines de milliers.

Le procédé de bombardement des noyaux atomiques par un flux *artificiel* de particules chargées (les protons, les deutons ou les hélions) offre des possibilités infiniment plus vastes. Les particules de ce type sont facilement formées lorsqu'on fait agir des décharges électriques sur un gaz raréfié (comme l'hydrogène, le deutérium ou l'hélium), un litre de ce gaz pouvant fournir, *grosso modo*, plus de « projectiles » que n'en donnerait par semaine une tonne de radium pur. En soumettant les particules obtenues à l'action combinée des champs électrique et magnétique, on arrive à les réunir en un pinceau étroit, à communiquer à ce dernier une vitesse appropriée et à le diriger dans le sens requis. Un tel pinceau de particules chargées est donc hautement réglable, ce qui distingue en principe le procéde considéré du bombardement des noyaux par les particules α d'origine radioactive.

L'appareil le mieux adapté à la production de faisceaux puissants de particules chargées et animées de grandes vitesses est le cyclotron (Lawrence, 1932). Son organe essentiel se compose de deux *dees*, demi-boîtes métalliques disposées à faible distance l'une de l'autre dans une chambre à vide (*D*, fig. 222). Ces dees sont réunis

à un générateur de courant alternatif à haute fréquence et sont soumis à l'action d'un champ magnétique puissant orienté normalement à leurs plans de base.

Le faisceau de particules chargées issu de la partie centrale de l'appareil (C) dans l'interstice entre les deux dees reçoit un mouvement circulaire sous l'action du champ magnétique. La fréquence du champ électrique oscillant est choisie de manière que les particules reçoivent une certaine *accélération* chaque fois qu'elles se trouvent dans l'interstice des deux dees. Grâce aux accroissements successifs de l'accélération, la trajectoire du faisceau acquiert la forme d'une spirale. A la fin de son trajet, le faisceau de particules est dévié par une électrode chargée négativement (P) et sort de l'appareil à la vitesse imposée.

Pour assurer le fonctionnement correct du cyclotron, le champ accélérateur doit être en résonance avec la vitesse de rotation des particules qui dépend de leurs charges et de leurs masses. Les possibilités de la version primitive du cyclotron étaient limitées par l'accroissement rapide de la masse des particules lorsque celles-ci atteignaient des vitesses très élevées (fig. 218), ce qui compromettait les conditions de résonance. On a pu maintenir ces conditions en utilisant le principe du *synchrotron* (V. Veksler, 1945), c'est-à-dire de l'accélérateur capable de tenir compte des variations de masse des particules. On y arrive en modifiant convenablement soit la fréquence du champ électrique oscillant, soit l'intensité du champ magnétique, soit les deux à la fois. Les différents types des synchrotrons s'appellent synchrocyclotrons, phasotrons, synchrophasotrons, etc. Pour accélérer les *électrons* jusqu'aux vitesses imposées, on a construit un appareil, analogue en principe, qui a reçu le nom de *bêtatron*.

Bien avant les études du cyclotron, un grand nombre de transmutations nucléaires ont fait l'objet de recherches avec mise en œuvre comme projectiles de particules α d'origine radioactive. Toutefois, la présence de deux charges positives dans une particule α même limitait les applications de cette méthode à des éléments relativement légers. Quand on passe à des atomes dont les noyaux portent des charges positives élevées, la répulsion qu'ils exercent sur les particules α augmente à un tel point que la probabilité de pénétration de ces dernières au sein du noyau devient négligeable. Pour cette raison, les transmutations sous l'effet des particules α d'origine radioactive n'ont été observées que pour des éléments dont les numéros atomiques ne dépassaient pas 20 environ.

Alors que l'énergie maximale des particules α d'origine radioactive est de 8,8 MeV (ThC'), les cyclotrons modernes permettent d'obtenir de faisceaux dirigés de particules chargées à énergie de l'ordre de plusieurs milliers de MeV et dont l'émission dépasse le nombre de particules α expulsées pendant la même période par kilogramme de radium pur. De ce fait le domaine d'application des bombardements par les particules α s'accroît considérablement.

On trouve pourtant des possibilités encore plus étendues par utilisation des protons et des deutons. Comme le montre fig. 223, à énergie cinétique égale, leur pénétrabilité est bien plus élevée que celle des particules α. Cela est dû à la charge deux fois plus élevée des particules α, grâce à quoi l'ionisation des molécules touchées, liée à des pertes d'énergie, est beaucoup plus importante. D'autre part, la charge moins élevée des protons et des deutons facilite beaucoup leur rapprochement avec les noyaux atomiques.

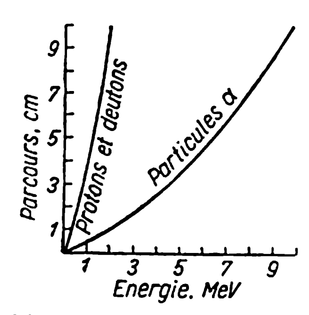


Fig. 223. Energie des particules et leurs parcours dans l'air

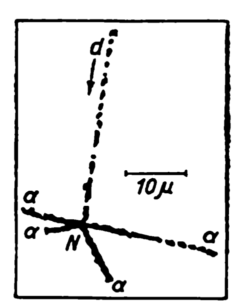


Fig. 224. Trace de transmutation de l'azote en hélium

Les protons et les deutons ont permis de réaliser les transmutations de nombreux éléments chimiques. Indiquons à titre d'exemple la réaction nucléaire provoquée en bombardant l'aluminium par des protons:

$$^{1}H + ^{27}Al = ^{4}He + ^{24}Mg$$

Ce phénomène est l'inverse de ceux qui s'observent généralement lors du bombardement par les particules α: alors que ce dernier entraîne une complication du noyau, ici on assiste à sa simplification.

La fig. 224 montre les résultats du bombardement de l'azote par les deutons, enregistrés sur pellicule photographique à couche sensible épaisse:

$$^{2}D + ^{14}N = 4\,^{4}He$$

Cette réaction s'accompagne d'une libération d'énergie importante (6,2 MeV), ce qui explique l'énergie cinétique élevée des particules α expulsées. Ainsi qu'on le voit d'après la figure, leurs parcours dans la couche de la pellicule se chiffrent seulement par des microns ou des dizaines de microns, c'est-à-dire qu'ils ne peuvent se comparer aux parcours dans l'air.

Le « projectile » le plus efficace pour la réalisation des transmutations nucléaires est le *neutron*. L'absence de charge électrique

facilite la pénétration des neutrons au sein des noyaux atomiques dans les cas des impacts directs. Pour cette raison, la probabilité de réalisation des transmutations nucléaires sous l'effet des neutrons est beaucoup plus élevée que sous l'action des particules α, des deutons et des protons.

La source de neutrons la plus simple est une ampoule de verre contenant du béryllium en poudre mélangé à du sel de radium. Lorsque la quantité de ce sel est de 0,1 g, la réaction

$$^{4}\mathrm{He} + {}^{9}\mathrm{Be} = {}^{12}\mathrm{C} + n$$

mène à l'émission de plusieurs centaines de milliers de neutrons par seconde.

On peut obtenir des flux de neutrons beaucoup plus intenses dans un cyclotron en bombardant une lame de béryllium métallique par des deutons:

$$^{2}\mathrm{D} + {}^{9}\mathrm{Be} = {}^{10}\mathrm{B} + n$$

Les neutrons obtenus par un procédé quelconque possèdent une grande énergie cinétique et une vitesse initiale énorme. Ainsi qu'on

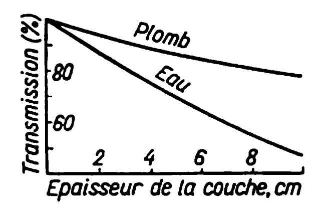


Fig. 225. Transmission des neutrons rapides

l'a noté plus haut, les neutrons rapides traversent facilement des couches assez épaisses de diverses substances. Il est essentiel de noter que la relation entre leur « transparence » et leur comportement vis-à-vis des neutrons présente un caractère tout à fait différent de tous les autres cas. Ainsi, les rayonnements radioactifs de tous genres sont retenus par le plomb beaucoup plus efficacement que par l'eau, alors que dans le cas des neutrons, c'est l'inverse qui a lieu (fig. 225).

Cela vient du fait que les neutrons rapides sont retenus et perdent leur vitesse par chocs avec les noyaux des atomes qui se présentent sur leur trajet. Etant donné que la transmission de l'énergie cinétique du neutron à un noyau cible se réalise avec d'autant plus d'efficacité que ce noyau est léger, les milieux qui absorbent le mieux les neutrons rapides sont ceux qui sont constitués des atomes les plus légers.

Par perte de vitesse qui intervient pendant les chocs, l'énergie cinétique des neutrons devient en définitive commensurable avec

celle des molécules d'un gaz ordinaire. Pareils neutrons s'appellent neutrons « thermiques ». Il découle de ce qui précède que pour ralentir les neutrons, il suffit de leur faire traverser une couche plus ou moins épaisse de matières riches en atomes légers (on se sert généralement de graphite, de paraffine ou d'eau).

La marche des réactions neutroniques dépend sensiblement de la vitesse du neutron. Après capture d'un neutron rapide, le noyau expulse généralement soit une particule α, soit un proton. Par contre, après avoir capté un neutron lent, le noyau n'émet généralement que le rayonnement γ avec formation d'un isotope plus lourd de l'élément de départ. C'est ainsi que se comporte le cadmium dont une couche de 1 mm d'épaisseur retient presque entièrement les neutrons thermiques.

L'exemple le plus simple d'une réaction nucléaire qui se déroule avec participation de neutrons est fourni par le protium ^{1}H qui se transforme, par capture d'un neutron lent, en deutérium :

$$^{1}H + n \rightarrow {}^{2}D + \gamma$$

Cette réaction intervient partiellement quand on bombarde par des neutrons la paraffine ou l'eau. A l'opposé de l'eau ordinaire, l'eau lourde D_2O ne capte pratiquement pas les neutrons.

La mise en œuvre des procédés d'action sur les noyaux atomiques, considérés dans le présent paragraphe, permet de réaliser artificiellement les transmutations de tous les éléments. Toutefois, à la différence des transmutations radioactives naturelles, les réactions nucléaires qui viennent d'être décrites interviennent seulement tant que dure le facteur extérieur. Un pont entre ces deux genres de phénomènes fut jeté par la découverte de la radioactivité artificielle.

§ 5. **Radioactivité artificielle.** En étudiant l'interaction de l'aluminum avec les particules α émises par le polonium, Irène Curie et Frédéric Joliot (1934) ont découvert qu'elle se déroulait de la façon suivante :

$$^{27}Al + \alpha \rightarrow {}^{30}Si + n + e^{+}$$

Après éloignement de la source de rayons α, l'émission des neutrons cesse immédiatement. Par contre, l'émission des positons continue, son intensité diminuant d'après la loi de la désintégration radioactive (§ 1). Il s'ensuit que la réaction considérée se déroule en deux étapes : d'abord d'après le schéma

$$^{27}Al + \alpha = {}^{30}P + n$$

il se forme *l'isotope radioactif du phosphore* qui se désintègre ensuite spontanément :

$$^{30}P = {}^{30}Si + e^{+}$$

La période de ^{30}P est égale à 2,5 mn.

La découverte de la *radioactivité artificielle* a montré qu'outre les désintégrations avec émission des rayons α et β il peut exister la désintégration avec *émission de positons.* Etant donné que l'émission d'un positon s'accompagne de la réduction de la charge positive du noyau d'une unité, la loi de déplacement exige que dans le cas considéré le produit de la désintégration recule d'une case à gauche dans la classification périodique (sans que son nombre de masse change). Par le caractère de la distribution de leurs vitesses, les positons sont tout à fait analogues aux rayons β (fig. 209).

Après la découverte d'Irène Curie et de Frédéric Joliot, on a trouvé de nombreux autres cas de radioactivité artificielle. A l'heure actuelle, on connaît déjà plus de 1 000 isotopes radioactifs, obtenus pour tous les éléments chimiques.

Pour préparer les isotopes radioactifs, on bombarde les noyaux atomiques par des particules chargées positivement (p, d ou α) ou par des neutrons. Parfois on se sert également de rayons γ très durs. Un élément radioactif peut être souvent préparé par plusieurs procédés. C'est ainsi que pour obtenir ^{30}P, outre la réaction indiquée, on peut utiliser la suivante:

$$^{32}S + d = {}^{30}P + \alpha$$

Les périodes de la plupart des éléments radioactifs artificiels sont relativement courtes: de l'ordre de quelques secondes, minutes, heures ou jours. Elles ne dépassent que rarement une année. Les isotopes radioactifs à période dépassant un millier d'années ne se rencontrent qu'exceptionnellement. Pour cette raison, on ne trouve généralement pas d'isotopes radioactifs ou de « radio-isotopes » dans les mélanges d'isotopes naturels.

Les isotopes radioactifs artificiels se désintègrent ordinairement en expulsant un électron ou un positon. On observe alors la règle suivante: les isotopes radioactifs relativement lourds (par comparaison avec la masse atomique moyenne de l'élément considéré) émettent des électrons, alors que les isotopes relativement légers émettent des positons. Assez souvent on assiste à l'émission simultanée de rayons γ. La désintégration avec émission de particules γ, typique pour les termes des séries radioactives naturelles, est ici un cas exceptionnel. Une autre particularité de la plupart des éléments radioactifs artificiels est leur désintégration directe (en partant du produit radioactif initial et en aboutissant au produit non radioactif final).

Outre les voies de transmutation des éléments radioactifs qui viennent d'être considérées, on connaît pour certains d'entre eux une stabilisation caractéristique du noyau avec capture d'un électron à partir de sa couche électronique *propre.* Etant donné qu'en général c'est l'électron de la couche K la plus proche du noyau qui est capté, cette transmutation s'appelle *capture K.* Elle abaisse le numéro

atomique de l'élément d'une unité. On peut citer à titre d'exemple le mercure radioactif ^{197}Hg qui se forme par la réaction

$$^{196}Hg + n = {}^{197}Hg + \gamma$$

En trois jours environ ce corps se transforme de moitié par capture K en ^{197}Au. Cette réaction est intéressante, car elle réalise en principe le rêve des alchimistes: transmutation du mercure en or.

La préparation artificielle des éléments radioactifs conduit généralement à la formation de ceux-ci en quantités infimes, distribuées d'ailleurs dans toute la masse du produit initial. A cette occasion, un rôle exceptionnel dans l'étude de la radioactivité artificielle appartient aux procédés chimiques de recherche, qui permettent de résoudre les deux problèmes fondamentaux du cas considéré: la détermination du caractère des vecteurs d'activité et l'isolement de l'élément radioactif sous la forme d'une fraction enrichie.

Etant donné que les propriétés chimiques des isotopes sont pratiquement identiques (§ 2), chaque isotope radioactif se comporte au point de vue chimique comme l'élément ordinaire de la pléiade. C'est ce fait qui permet de résoudre les deux problèmes posés plus haut. Dissolvons, par exemple, dans l'acide nitrique une lame de fer préalablement bombardée par des neutrons. Ajoutons à cette solution un peu de sel de manganèse et agissons par $KClO_3$. Il se dépose MnO_2, alors que le fer reste en solution. L'étude séparée de la solution et du précipité montre que la radioactivité caractérise ce dernier, le vecteur de la radioactivité étant le radiomanganèse. Il découle de là (compte tenu de l'enregistrement des protons) le schéma même de la transmutation nucléaire:

$$^{56}Fe + n \longrightarrow {}^{56}Mn + p$$

Le radiomanganèse obtenu (désintégration avec émission de particules β et γ, $T = 2{,}6$ h) est concentré dans le précipité de MnO_2.

D'autre part, l'identité des propriétés chimiques des isotopes permet d'obtenir, au moyen des éléments radioactifs, des solutions directes et probantes pour de nombreux et importants problèmes de chimie et de biologie. En effet, la substitution partielle de l'isotope radioactif à l'élément ordinaire dans un composé ne modifie en rien les propriétés chimiques de ce composé, mais il devient radioactif. On peut donc suivre au cours de transformations diverses toutes les évolutions consécutives du composé considéré (plus exactement celles de l'atome radioactif qu'il contient) en se servant de procédés très sensibles de détection de la radioactivité. On vient de voir que les isotopes radioactifs ont été artificiellement préparés pour tous les éléments stables. Partant de là, l'*emploi d'isotopes indicateurs* devient, en principe, un procédé universellement applicable à l'étude des problèmes scientifiques et techniques les plus variés.

Un grand nombre de telles recherches ont déjà été effectuées au moyen d'*atomes indicateurs*.

Pour formuler la formation des éléments radioactifs ou d'autres réactions nucléaires, on utilise souvent un procédé abrégé dont on comprendra l'essentiel en considérant les exemples suivants (juxtaposés à des équations chimiques ordinaires):

$$^{59}Co + n = ^{60}Co + \gamma \quad ^{59}Co(n, \gamma)^{60}Co$$
$$^{6}Li + n = ^{3}H + \alpha \quad ^{6}Li(n, \alpha)^{3}H$$

Le cobalt radioactif ^{60}Co (désintégration avec émission de rayons β et γ, $T = 5$ années) est surtout utilisé pour le traitement du cancer, etc. Cet isotope radioactif est obtenu par la première réaction à partir du cobalt ^{59}Co ordinaire.

La seconde réaction fournit l'isotope de l'hydrogène, de masse 3, dit *tritium* (T). Ce dernier se transforme d'après le schéma

$$^{3}H = ^{3}He + \beta$$

avec une période de 12,5 années environ.

Outre celle qui vient d'être indiquée, il existe encore près de dix réactions nucléaires qui donnent du tritium. Certaines se réalisent parfois sous l'action des rayons cosmiques, ce qui permet de maintenir constamment dans la nature des concentrations infimes de tritium (un atome de tritium correspond à 10^{18} atomes de protium).

Un résultat important acquis en chimie générale fut l'occupation des cases vides de la classification périodique de Mendéléev par la synthèse des éléments que l'on ne rencontre pas dans l'écorce terrestre, le *technétium* (Tc), le *prométhium* (Pm) et l'*astate* (At). Pour chacun de ces éléments on a trouvé plusieurs isotopes radioactifs. On prend conventionnellement pour masse atomique de ces éléments, inconnus à l'état stable, le nombre de masse de l'isotope dont la durée de vie est maximale (pour différencier cette masse atomique conventionnelle de la masse atomique ordinaire, on l'écrit entre crochets).

Les caractéristiques radioactives des isotopes présentant la plus grande longévité, Tc, Pm, Po et At ainsi que ^{223}Fr (identique à AcK), sont confrontées ci-après:

$$^{99}Tc \longrightarrow ^{99}Ru + \beta \ (T = 2 \cdot 10^{5} \text{ années}) \quad ^{145}Pm \text{ (capture } K) \longrightarrow$$
$$\longrightarrow ^{145}Nd \ (T = 30 \text{ années})$$
$$^{210}At \text{ (capture } K) \longrightarrow ^{210}Po \ (T = 8{,}3 \text{ h}) \quad ^{223}Fr \longrightarrow ^{223}AcX + \beta \ (T = 21 \text{ mn})$$
$$^{209}Po \longrightarrow ^{205}Pb + \alpha \ (T = 100 \text{ années}) \longrightarrow \text{(capture } K,\ T = 1{,}5 \text{ h}) \ ^{205}Tl$$

Le technétium peut être obtenu d'après le schéma $^{98}Mo(n, \beta)$ ^{99}Tc, le polonium et l'astate suivant les schémas $^{209}Bi(d, 2n)$ ^{209}Po

et $^{209}Bi(\alpha, 3n)\ ^{210}At$, le prométhium suivant le schéma $^{144}Sm(n, \gamma)^{145}Sm$ (capture K) ^{145}Pm.

Il faut noter qu'on a établi également l'existence de ^{98}Tc (qui se désintègre en $^{98}Ru + \beta$ avec $T = 2 \cdot 10^6$ années). Il peut être obtenu également par bombardement de Mo par les deutons, mais seulement sous la forme d'impureté dans d'autres atomes radioactifs.

La synthèse des *éléments transuraniens*, c'est-à-dire des éléments à numéros atomiques 93 et au-dessus, est d'une importance capitale. L'interaction de ^{238}U avec les neutrons lents forme ^{239}U, dont la désintégration ultérieure donne les deux premiers termes de la série transuranienne — le *neptunium* (Np) et le *plutonium* (Pu) :

$$^{238}_{92}U + n \longrightarrow {}^{239}_{92}U \xrightarrow[T = 23\ \text{mn}]{\beta} {}^{239}_{93}Np \xrightarrow[T = 2{,}3\ \text{j}]{\beta} {}^{239}_{94}Pu$$

^{239}Pu qui se forme est caractérisé par une désintégration avec émission de particules α et transformation en ^{235}U et une période de 24 400 années.

Les transuraniens suivants: l'*américium* ($_{95}Am$), le *curium* ($_{96}Cm$), le *berkélium* ($_{97}Bk$), le *californium* ($_{98}Cf$), l'*einsteinium* ($_{99}Es$), le *fermium* ($_{100}Fm$), le *mendélévium* ($_{101}Md$), le *nobélium* ($_{102}No$), le *lawrencium* ($_{103}Lr$), le *kourtchatovium* ($_{104}Ku$) n'ont été obtenus qu'en quantités infimes. Ils sont tous fortement radioactifs.

Les principales caractéristiques radioactives des isotopes transuraniens dont la désintégration est la plus lente ou de ceux qui ont été le mieux étudiés, ont été confrontées ci-après:

Isotope	^{237}Np	^{243}Am	^{244}Pu	^{247}Cm	^{247}Bk	^{249}Cf	^{254}Es	^{253}Fm	^{256}Md	^{256}No	^{257}Lr	^{264}Ku
Type de désintégration	α	α	α	α	α	α	α	α	K	α	α	—
Période	$2 \cdot 10^6$ a	$4 \cdot 10^5$ a	$8 \cdot 10^3$ a	$4 \cdot 10^7$ a	$7 \cdot 10^3$ a	360 a	480 j	4,5 j	30 mn	3 s	8 s	—

L'obtention de la série des transuraniens pose naturellement la question des limites de leur synthèse ultérieure. D'après les calculs effectués dès 1939, la stabilité des noyaux des atomes lourds baisse à mesure que le rapport Z^2/A s'accroît, Z étant la charge du noyau et A sa masse. La valeur critique de cette grandeur pour laquelle le noyau devient tout à fait instable est environ égale à 40, ce qui correspond approximativement à l'élément de nombre atomique 100. Ainsi, la théorie prévoit une faible probabilité pour l'existence tant soit peu stable des éléments à numéros atomiques encore plus élevés.

Il découle de ce qui précède que l'étude des transmutations nucléaires de l'uranium et des éléments qui le suivent est d'une impor-

tance primordiale non seulement en soi, mais encore pour la loi périodique tout entière. Autre fait important: ces recherches ont fourni la première solution au problème des utilisations pratiques de l'énergie nucléaire.

§ 6. **Fission des noyaux.** L'étude de la radioactivité naturelle a montré que les réactions nucléaires libèrent des quantités d'énergie gigantesques. C'est ainsi que l'énergie totale de la transformation de 1 g de radium en plomb est équivalente à celle que l'on obtiendrait par combustion d'une demi-tonne de charbon. Toutefois, sans parler du coût du radium, l'utilisation de cette énergie est impossible vu la lenteur de la désintégration.

Au cours des recherches sur les transmutations artificielles des éléments, on a découvert plusieurs réactions nucléaires qui interviennent avec libération de quantités d'énergie très importantes. C'est ainsi que le bombardement par les protons d'un atome-gramme de lithium peut être représenté par l'équation suivante:

$$^{7}Li + {}^{1}H = 2\,{}^{4}He + 400\,000\,000 \text{ de kcal}$$

Ainsi, la transmutation de 7 g de lithium est équivalente à la combustion de 50 tonnes de charbon. Toutefois, elle se réalise si rarement (approximativement à raison d'un projectile par million) qu'au point de vue économique elle ne présente aucun intérêt.

En dressant le bilan des expériences sur les transmutations des éléments, on aboutit à cette conclusion que seule peut être utilisée par la production d'énergie une réaction nucléaire capable de s'entretenir spontanément (tout comme un combustible continue de brûler après sa mise à feu). Des perspectives réelles dans cette voie ne sont apparues qu'après la découverte d'un nouveau type de désintégration nucléaire.

Dans la théorie des noyaux nucléaires on se sert souvent d'un simulateur de noyaux constitué d'une *goutte de liquide chargée*. Les calculs d'un tel système montrent que lorsque la charge de la goutte devient suffisamment élevée, sa *fission en deux parties de dimensions plus ou moins voisines devient probable* (fig. 226).

Pareille fission des noyaux atomiques a été expérimentalement établie dans l'étude de l'interaction de l'uranium avec les neutrons (Hahn et Strassmann, 1939). Presque simultanément on a trouvé que les noyaux de l'uranium étaient capables de se scinder spontanément (K. Petrzhak et G. Flérov, 1940), mais que pareille fission ne se réalise qu'assez rarement. La fig. 227 montre une photographie prise dans une chambre de Wilson de deux traces orientées en sens inverses et émergeant d'une pellicule au collodion revêtue d'une couche de UO_3. Ces traces sont dues aux noyaux « fragments » résultant de la fission d'un noyau d'uranium.

Les noyaux issus de la fission peuvent être de nature chimique différente, mais la somme de leurs numéros atomiques est égale au numéro atomique de l'uranium. Généralement, l'un des noyaux « fragments » est beaucoup plus lourd que l'autre. Les combinaisons Ba + Kr, Cs + Rb, La + Br, Xe + Sr, etc., sont caractéristiques.

Les noyaux des produits de fission contiennent plus de neutrons que les isotopes stables des éléments considérés. (C'est ainsi que les isotopes les plus lourds du baryum et du krypton ont des masses de 138 et de 86, ce qui ne donne au total que 224.) Il s'ensuit que chacun d'eux subit des transmutations avec émission de particules β et avec formation en définitive d'un isotope stable de l'élément de numéro atomique plus élevé.

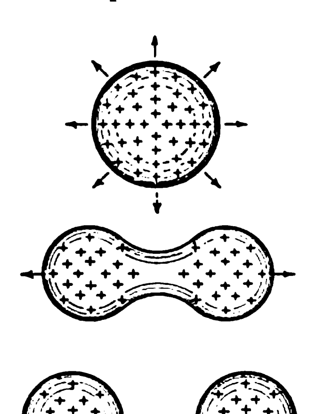


Fig. 226. Fission d'une goutte chargée



Fig. 227. Fission d'un noyau d'uranium

On peut citer comme exemple la série suivante (nous indiquons entre parenthèses les valeurs de T):

$$^{140}Xe(16\ s) \longrightarrow {}^{140}Cs(66\ s) \longrightarrow {}^{140}Ba(12{,}8\ j) \longrightarrow {}^{140}La(40\ h) \longrightarrow {}^{140}Ce$$

Ainsi, la fission d'un noyau d'uranium est liée à la naissance de la radioactivité artificielle, et il se forme surtout des éléments radioactifs caractérisés par des périodes de l'ordre de quelques secondes, minutes ou heures.

Le comportement des deux principaux isotopes de l'uranium, ^{238}U et ^{235}U, vis-à-vis des neutrons est radicalement différent. Bien que le noyau du premier soit capable de se diviser sous l'action des neutrons rapides, il est bien mieux caractérisé par simple *capture* d'un neutron avec transformation en ^{239}U. Par contre, dans l'interaction avec un neutron d'un noyau de ^{235}U, ce dernier *se scinde* (les neutrons lents étant dans ce cas des neutrons les plus efficaces).

Fait essentiel: la fission des noyaux de ^{235}U s'accompagne d'une *émission de neutrons* (à raison de 2 ou 3 par fission) qui peuvent

à leur tour provoquer la fission des noyaux de ^{235}U voisins. Ainsi, il est possible, en principe, d'obtenir non seulement que la fission amorcée *se poursuive spontanément*, mais encore qu'elle *s'accélère en avalanche* (fig. 228).

La désintégration des noyaux de ^{235}U s'accompagne de la libération d'une quantité de chaleur formidable: 18 000 000 de kcal environ par gramme de noyaux fissiles. Pareil effet énergétique équivaut approximativement à celui que fournirait l'explosion de

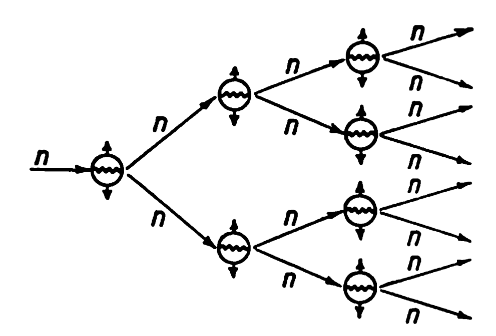


Fig. 228. Fission en avalanche (schéma)

18 tonnes (c'est-à-dire d'une quantité 18 millions de fois plus grande) d'un explosif ordinaire. C'est de cette comparaison, compte tenu de la possibilité de l'accélération spontanée en avalanche de la fission, que découlait immédiatement l'idée de la « *bombe atomique* ». Les problèmes posés par la création de cette dernière ont été résolus entre 1942 et 1945 grâce aux efforts concertés d'un grand collectif de savants originaires de divers pays.

Pour rendre la réaction explosive, il est indispensable que la vitesse de propagation de la désintégration à travers la masse de l'explosif soit suffisamment élevée. Dans le cas de la bombe atomique, cela signifie que la désintégration en avalanche doit autant que possible mettre à profit chaque neutron. En d'autres mots, il faut réduire au minimum les pertes (au point de vue de l'explosion) des neutrons par simple capture ou échappement hors du système réactionnel sans que ces neutrons soient utilisés par les noyaux.

Le premier facteur des pertes de neutrons peut être sensiblement réduit par *purification* poussée de l'« explosif nucléaire » des atomes dont les noyaux sont capables d'effectuer la capture simple des neutrons. En ce qui concerne l'échappement de ces derniers hors du système réactionnel sans interaction avec les noyaux, il est d'autant moins probable que la *masse* compacte de l'« explosif nucléaire » se trouve être plus élevée. Si cette masse est inférieure à une certaine

valeur critique, trop de neutrons deviennent inefficaces et la réaction en avalanche ne peut se propager du tout. Si la masse est voisine de la valeur critique, les progrès de la réaction en avalanche sont assez lents, et la bombe se désintègre simplement, sans explosion. Enfin, si la masse est supérieure à la masse critique, la réaction en avalanche se déroule instantanément (en quelques millionièmes de seconde) et l'explosion a lieu.

Il découle de ce qui précède que l'explosion ne se produira pas dans des morceaux *isolés* d'« explosif nucléaire » dont chacun a une masse inférieure à la masse critique. Par contre, si l'on réunit très rapidement ces morceaux, l'explosion intervient immédiatement (en effet, des neutrons isolés nécessaires pour amorcer la réaction en avalanche sont toujours disponibles grâce à la fission spontanée). C'est sur ce principe qu'à été basé l'amorçage de la bombe atomique : on utilisait une partie de celle-ci comme projectile pour tirer dans l'autre partie considérée comme cible.

Le schéma de principe d'une bombe atomique élémentaire est représenté fig. 229. Le rôle du réflecteur se ramène à diffuser les neutrons émis par l'uranium. Ainsi, une partie importante de ces neutrons arrive à être récupérée et la masse critique de l'uranium est sensiblement réduite.

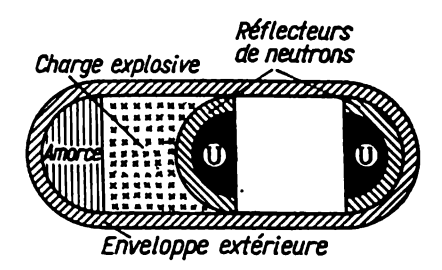


Fig. 229. Schéma de principe d'une bombe atomique élémentaire

Le schéma donné fig. 229 suppose qu'au moment de l'explosion la charge en ^{235}U a une forme sphérique. Dans ces conditions, la masse critique de ^{235}U ne dépasse pas quelques kilogrammes, et le rayon de la sphère, quelques centimètres.

Un bon réflecteur doit diffuser fortement les neutrons tout en les captant très modérément. Outre le graphite, c'est le béryllium métallique et son oxyde qui satisfont à ces conditions. La charge en ^{235}U, toutes choses égales d'ailleurs, est d'autant mieux utilisée pour l'explosion qu'un laps de temps plus long est mis à la disposition de la réaction en avalanche (dans le cas considéré, ce sont des millionièmes de seconde qui importent). Pour cette raison, on construit l'enveloppe d'une bombe atomique avec le matériau le plus résistant possible. La puissance d'une telle bombe est limitée inférieurement et supérieurement, la masse totale de ^{235}U ne pouvant être comprise qu'entre la masse critique et ses multiples (les multiplicateurs ayant des valeurs faibles supérieures à l'unité).

Dans la première version réalisée de bombe atomique, on a utilisé comme explosif ^{235}U. La teneur en cet isotope de l'uranium naturel n'est que 0,7 %, ^{238}U qui y prédomine étant caractérisé par sa tendance à capter les neutrons. Le problème extrêmement difficile d'isolement de ^{235}U a été essentiellement résolu au moyen d'un séparateur électromagnétique spécialement construit et fonctionnant d'après le principe d'un spectrographe de masse.

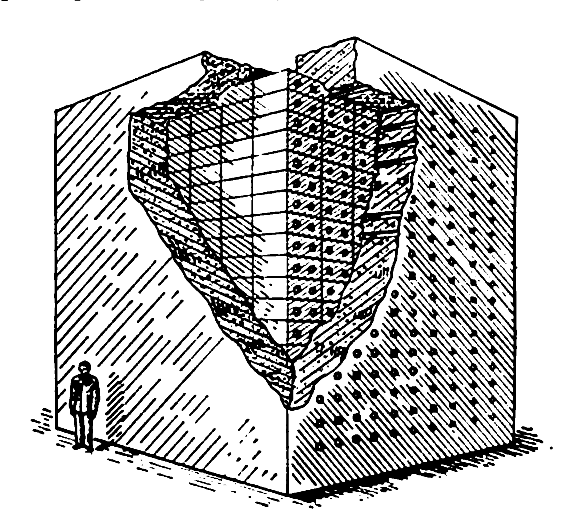


Fig. 230. Schéma général d'un réacteur nucléaire

La réalisation d'une autre version de bombe atomique n'est devenue possible que du jour où l'on a appris que ^{239}Pu *se comporte au point de vue de la fission d'une façon analogue à* ^{238}U. Etant donné que ^{239}Pu lui-même se forme par capture d'un neutron par l'isotope ^{239}U, ce dernier, de ballast désavantageux (dans la première version) devient de la matière première précieuse. Ce fait est d'une importance énorme par lui-même, car il prévoit l'utilisation beaucoup plus complète de l'uranium naturel (ce dernier contenant 140 fois plus de ^{238}U que de ^{235}U).

La réalisation pratique de la seconde version a exigé la production de quantités considérables de plutonium. A cet effet, on a construit des réacteurs nucléaires spéciaux à grande échelle (appelés *piles*). Ces réacteurs étaient constitués par graphite au sein duquel étaient noyées des barres d'uranium métallique (fig. 230). Le graphite joue le rôle de modérateur de neutrons passant d'une barre à l'autre afin de les utiliser le plus efficacement possible pour la fission des noyaux.

Les réacteurs nucléaires qui utilisent l'eau lourde comme modérateur de neutrons présentent à certains égards des avantages considérables sur les réacteurs au graphite (en effet D_2O ralentit mieux les neutrons que le graphite tout en les absorbant moins). Ils peuvent contenir l'uranium non seulement sous forme de barres métalliques, mais encore sous forme de sels en solution. Si on enrichit suffisamment l'uranium en isotope ^{235}U, le réacteur peut utiliser aussi l'eau ordinaire.

Les principaux phénomènes qui se déroulent dans un réacteur nucléaire peuvent être exprimés par les schémas suivants:

$$n + {}^{235}U \longrightarrow \text{noyaux fragments} + 2n$$
$$n + {}^{238}U \longrightarrow {}^{239}Pu + 2\beta$$
$$n + {}^{239}Pu \longrightarrow \text{noyaux fragments} + 2n$$

On calcule le réacteur de manière à assurer la marche de la première réaction, source fondamentale de neutrons. La proportion quantitative de ^{238}U étant prédominante, la seconde réaction intervient sans

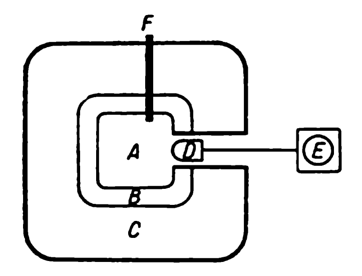


Fig. 231. Schéma de principe d'un réacteur nucléaire

difficultés. Enfin, la troisième réaction ne prend de l'importance qu'après une accumulation suffisante de plutonium, sa marche compensant la perte des noyaux de ^{235}U.

Un schéma de principe du réacteur nucléaire est représenté fig. 231. L'espace réactionnel garni de graphite et d'uranium (*A*) est entouré d'un réflecteur de neutrons (*B*) et d'une épaisse couche protectrice (*C*) contre le danger radioactif. Le contrôle de la marche du réacteur est assuré par une chambre à ionisation (*D*) qui transmet des signaux à un dispositif amplificateur (*E*). Ce dispositif règle automatiquement la marche du réacteur en intercalant ou en sortant la barre (*F*) qui absorbe fortement les neutrons.

Les phénomènes qui se déroulent au sein d'un réacteur s'accompagnent d'une libération de quantités d'énergie énormes, ce qui entraîne une élévation rapide de la température. Comme cela est désavantageux au point de vue de la production de plutonium, on est forcé de refroidir activement l'espace réactionnel.

Les barres d'uranium sont périodiquement extraites du réacteur et remplacées par des barres neuves. Elles sont soumises à un traitement chimique complexe pour isoler le plutonium formé. Etant donné que le rendement en plutonium est assez faible, son prix de revient est très élevé. Toutefois, les frais de production de plutonium sont inférieurs à ceux de l'isolement d'une quantité équivalente de ^{235}U à partir de sa pléiade. En outre, la production de plutonium peut être montée à une échelle beaucoup plus étendue.

Ce qui vient d'être dit concerne également un autre genre de « combustible » nucléaire qu'est l'isotope ^{233}U (désintégration avec émission de particules α, $T = 1{,}6 \cdot 10^5$ années) qui se forme par capture d'un neutron lent par le thorium :

$$^{232}\mathrm{Th} \xrightarrow{+n} {}^{233}\mathrm{Th} \xrightarrow[T=23{,}5\ \mathrm{mn}]{\beta} {}^{233}\mathrm{Pa} \xrightarrow[T=27{,}4\ \mathrm{j}]{\beta} {}^{233}\mathrm{U}$$

Au point de vue de la fission ^{233}U est analogue à ^{235}U et à ^{239}Pu. Etant donné que la proportion de thorium dans l'écorce terrestre est trois fois plus grande que celle de l'uranium, l'utilisation de ^{233}U accroît sensiblement les possibilités de production de l'énergie nucléaire.

La transmutation de thorium en ^{233}U peut être effectuée au moyen des neutrons issus d'un réacteur ordinaire à l'uranium. Après accumulation suffisante de ^{233}U, le thorium, tout comme l'uranium naturel, devient matière fissile pour des réacteurs autonomes. Au fur et à mesure de la marche de ceux-ci, la concentration en ^{233}U augmente (la quantité formée étant supérieure à celle qui est consommée par fission).

En tant que sources puissantes de neutrons, les réacteurs nucléaires servent à la production d'éléments radioactifs. Certains de ceux-ci entrent dans la composition des « déchets radioactifs » d'un réacteur et sont des noyaux fragments. C'est ainsi qu'en moyenne la fission d'un gramme de ^{235}U forme 0,025 g de ^{99}Tc, élément qui ne se rencontre pas dans la nature. Pareils fragments peuvent être partiellement isolés par traitement des barres d'uranium.

La synthèse des éléments radioactifs à une échelle beaucoup plus étendue se fait en plaçant temporairement dans le réacteur (ou bien entre le réacteur et l'enveloppe protectrice) des matières spécialement choisies. C'est ainsi qu'en partant de NH_4NO_3 on obtient par la réaction $^{14}N(n, p)^{14}C$ l'isotope de carbone ^{14}C (désintégration avec émission de particules β, $T = 6\,000$ années), très important pour les recherches chimiques et biologiques.

L'intense rayonnement radioactif qui accompagne la production de plutonium (et de ^{233}U) étant extrêmement dangereux, le contrôle à toutes les étapes de la production est soit entièrement automatisé, soit réalisé à partir d'un poste protégé. Les effets des produits d'explosion d'une bombe atomique sont également très nocifs du fait de leurs rayonnements radioactifs.

Si l'on utilise un réacteur nucléaire en régime de production d'énergie, il pourra servir de cœur à une centrale électrique puissante n'exigeant pas d'alimentation continue en combustible. Le schéma de principe d'une telle unité est représenté fig. 232. La première usine électrique expérimentale utilisant l'énergie nucléaire et

développant une puissance de 5 000 kW fut mise en route en U.R.S.S. dès l'été 1954. A l'heure actuelle, des installations de ce type sont utilisées avec succès à bord des navires, etc.

Bien que l'utilisation directe de l'énergie nucléaire dans les moteurs de différents types reste encore inaccessible, elle ne relève pas du domaine de l'impossible. L'essentiel consiste à trouver les procédés de « dosage » de cette énergie, et il n'y a aucune raison de penser qu'un jour ce problème ne puisse être résolu avec succès.

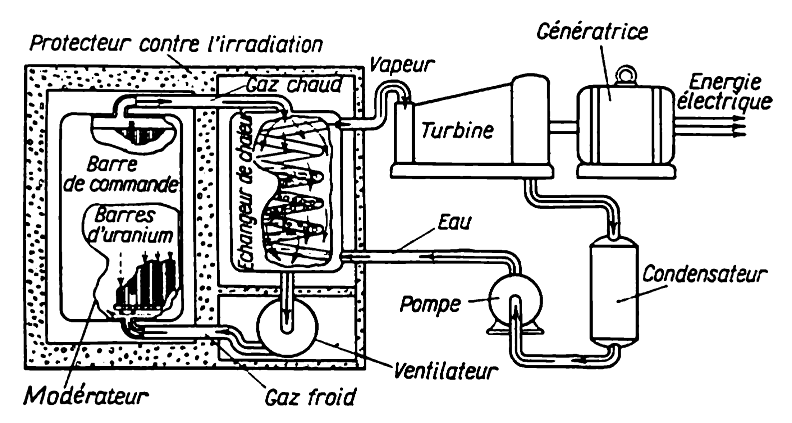


Fig. 232. Schéma d'utilisation de l'énergie atomique

Au cours des années récentes, on s'est rendu compte qu'il était possible également d'obtenir des quantités d'énergie énormes en réalisant des réactions nucléaires d'un type tout à fait différent. On a réussi, parlant au figuré, à « amener le Soleil sur la Terre ».

§ 7. Phénomènes thermonucléaires. La source d'énergie du Soleil (et d'autres étoiles) réside non pas dans la désintégration, mais dans la *synthèse* des noyaux atomiques, la réaction essentielle étant la formation de l'hélium à partir de l'hydrogène d'après le schéma global:

$$4p = \alpha + 2e^{+} + 565\,000\,000 \text{ de kcal}$$

En réalité, cette réaction n'intervient pas d'une façon aussi simple et passe par plusieurs étapes intermédiaires.

La synthèse directe des noyaux d'hélium à partir des protons exige la collision simultanée de *quatre* particules, ce qui est pratiquement irréalisable même dans les conditions les plus favorables pour cette réaction. Ce phénomène peut s'effectuer d'une façon beaucoup plus tangible en deux réactions consécutives dont chacune n'implique que le choc de deux particules. C'est ainsi que dans les

étoiles relativement froides c'est la suite des phénomènes indiquée plus bas qui est probablement la plus caractéristique:

$$p+p=d+e^{+}+9\,000\,000 \text{ de kcal} \quad p+d={}^{3}\mathrm{He}+\gamma+125\,000\,000 \text{ de kcal}$$
$$p+{}^{3}\mathrm{He}=\alpha+e^{+}+431\,000\,000 \text{ de kcal}$$

Pour des étoiles plus chaudes une autre voie est caractéristique, c'est le *cycle au carbone et à l'azote* (les énergies sont exprimées en MeV):

${}^{12}\mathrm{C}(p,\gamma){}^{13}\mathrm{N}$	${}^{13}\mathrm{N}(e^{+}){}^{13}\mathrm{C}$	${}^{13}\mathrm{C}(p,\gamma){}^{14}\mathrm{N}$	${}^{14}\mathrm{N}(p,\gamma){}^{15}\mathrm{O}$	${}^{15}\mathrm{O}(e^{+}){}^{15}\mathrm{N}$	${}^{15}\mathrm{N}(p,\alpha){}^{12}\mathrm{C}$
1,9	1,2	7,5	7,3	1,7	4,9

Son effet global se traduit par le schéma indiqué plus haut $4p = \alpha + 2e^{+} + 24{,}5$ MeV. La durée moyenne du cycle entier est

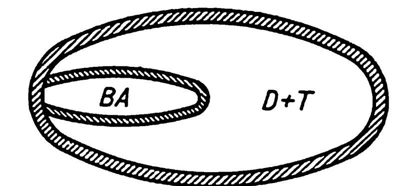


Fig. 233. Schéma de principe d'une bombe H

d'environ 5 millions d'années. Il est très probable que l'une des sources principales de l'énergie du Soleil est le cycle au carbone et à l'azote.

La condition nécessaire pour la synthèse spontanée des noyaux atomiques est que la température soit de l'ordre de plusieurs millions ou de dizaines de millions de degrés. Etant donné que dans les régions centrales du Soleil la température se maintient au niveau de 20 millions de degrés, cette condition y est réalisée.

Pour créer des phénomènes thermonucléaires de ce genre sur Terre, il a fallu faire appel à des températures de l'ordre de plusieurs millions de degrés atteintes par l'explosion d'une bombe atomique. Seule cette dernière a pu servir d'amorce à la synthèse des noyaux atomiques.

Les noyaux des atomes d'hydrogène participent d'autant mieux aux phénomènes de ce genre que leur masse est plus élevée. Le noyau le plus réactionnel est celui de tritium dit *triton* (t). Il s'est trouvé que lui seul était capable de créer des systèmes susceptibles d'être mis à feu par une bombe atomique ordinaire.

Etant donné que la production de tritium est extrêmement complexe et onéreuse, il est préférable d'en réduire autant que possible la concentration au sein du « combustible » de départ. On a trouvé

que l'on pouvait pratiquement utiliser le mélange de tritium et de deutérium qui réagit d'après le schéma fondamental suivant :

$$d+t=\alpha+n+400\,000\,000 \text{ de kcal}$$

Cette réaction libère par gramme de « combustible » utilisé quatre fois et demie plus d'énergie que la fission des noyaux d'uranium ou de plutonium.

Les phénomènes thermonucléaires provoqués artificiellement n'ont été réalisés jusqu'à présent que sous la forme de la *bombe* dite *à l'hydrogène* (bombe H) et dont le schéma de principe est représenté fig. 233 (*BA*, bombe atomique ordinaire ; D + T, mélange de deutérium et de tritium). Etant donné que l'interaction $d+t$ est accompagnée d'une augmentation brutale de la température, le processus peut entraîner certaines autres réactions nucléaires.

Le dégagement d'une quantité énorme de neutrons lors de l'explosion de la bombe à l'hydrogène provoque la naissance de grandes quantités d'éléments radioactifs capables d'agir ensuite comme matières radioactives nocives. Le danger s'accentue particulièrement lorsque des éléments radioactifs peuvent se former à partir des atomes du matériau qui constitue l'enveloppe de la bombe.

A l'opposé d'une bombe atomique ordinaire, la bombe à l'hydrogène n'est pas limitée supérieurement en puissance, cette dernière n'étant bornée que par des considérations d'ordre technique.

La régulation des processus thermonucléaires devant être extrêmement difficile, les perspectives de leurs utilisations pacifiques n'ont pas encore été élucidées. Cela ne signifie pas, toutefois, que ces perspectives soient nulles. Si l'on pense aux progrès extraordinaires qui ont été réalisés au cours des années récentes, on ne peut douter que nous soyons à la veille de decouvertes plus importantes encore. « L'esprit humain a découvert dans la nature beaucoup de merveilles ; il en découvrira bien d'autres et la soumettra toujours plus à sa domination. » (*Lénine*).

INDEX

A

D

F

M

N

O

Z

